THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alfred GOLTZENE
Maître-Assistant à l'Université Louis Pasteur

ÉTUDE DES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES COMPOSÉS CUIVREUX A COORDINATION TÉTRAÉDRIQUE

Soutenue le 24 mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	S. NIKITINE	Président
	M. GROSSMANN	Examinateur
	C. SCHWAB	Examinateur
	H. C. WOLF	Examinateur
	R. J. ELLIOTT	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0005

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alfred GOLTZENE

Maître-Assistant à l'Université Louis Pasteur

ÉTUDE DES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES COMPOSÉS CUIVREUX A COORDINATION TÉTRAÉDRIQUE

Soutenue le 24 mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	S. NIKITINE	Président
	M. GROSSMANN	Examinateur
	C. SCHWAB	Examinateur
	H. C. WOLF	Examinateur
	R. J. ELLIOTT	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

M.	GROSMANN	Physique
Ph.	ROPARTZ	Psycho-Physiologie
G.	SOLLADIE	Chimie Organique
P.	BENVENISTE	Physiologie végétale
D.	VIAUD	Mathématiques
R.	KIRSCH	Zoologie
J.	SOMMER	Chimie appliquée
A.	HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.	BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.	LEROY	Chimie
C.	PESKINE	Mathématiques
M.J.	SCHWING	Chimie Physique
J.Cl.	BERNIER	Chimie Générale
J.J.	FRIED	Mécanique des Fluides
J.	LEITE-LOPEZ	Physique Nucl & Corpusculaire

Maître de Conférences adjoint

J.	SITTLER	Géologie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.	TAGLANG	Physique
J.P.	DONNET	Chimie Physique
R.	WEY	Chimie
J.	STREITH	Chimie
J.	MARTINET	Mathématiques
G.	SCHIFFMANN	Mathématiques
J.	FAURE	Chimie Physique
Fr.	SCHMITT	Physique
Chr.	WINTER	Physique
A.	JAEGLE	Physique
A.	KALT	Chimie Physique
R.	LUTZ	Mathématiques
J.	LAFAYE MR	Physicochimie atom. - ionique
B.	SIFFERT MR	Cristallo. et Mi néralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.	TANIELLIAN	Chimie
M.	GROSS	Chimie

Mulhouse

G.	PERNY	Physique Appliquée
R.	MANQUENOUILLE	Mathématiques Appliquées
G.	METZGER	Electronique
B.	LAVILLE St-MARTIN	Physique Appliquée
R.	STEIN	Physique Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

J.F.	BIELLMANN	DR	Chimie
P.	BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.	DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.	KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.	KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.	MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.	MEYER	DR	Mathématiques
A.J.P.	MEYER	DR	Physique
J.	MEYER	DR	Botanique
C.	MIALHE	DR	Physiologie
S.	NIKITINE	DR	Physique
A.	PETROVIC	DR	Médecine
P.	REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.	SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.	WEIL	DR	Minéralogie
A.	ZUCKER	DR	Physique Théorique
F.	BECK	MR	Physique nucléaire
J.P.	BECK	MR	Physiologie
M.	BONHOMME	MR	Géologie
H.	BRAUN	MR	Physique corpusculaire
S.	CANDAU	MR	Physique
M.	CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.	COFFIN	MR	Phys. nucl. et corpus.
A.	CORET	MR	Physique
M.	CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
M.	DARTIGUENAVE	MR	Chimie Minérale
J.	DOUBINGER	MR	Géologie
S.	EL KOMOSS	MR	Physique
J.P.	VON ELLER	MR	Géologie
J.M.	FRANCK-NEUMANN	MR	Chimie organ. biol.
E.	FRANTA	MR	Physicochimie moléculaire
J.M.	FRIEDT	MR	Physicochim. atom.-ionique
A.	FRIDMANN	MR	Physique corpusculaire
Y.	GALLOT	MR	Physicochim. macromol.
J.B.	GRUN	MR	Physique
G.	KAUFFMANN	MR	Chimie
A.	LLORET	MR	Physique corpusculaire
Th.	MULLER	MR	Physique
G.	MUNSCHY	MR	Physique
M.	NAUCIEL-BLOCH	MR	Physique des Solides
M.	PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.	PFIRSCH	MR	Botanique
A.	PORTE	MR	Physiologie
J.	POUYET	MR	Biophysique
J.	RINGEISSEN	MR	Physique
J.P.	ROTH	s/Dir. C.R.M.	Physicochim. macromol.
F.	SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
N.	SCHULZ	MR	Physique nucléaire
P.	SIFFERT	MR	Phys. rayon.&Electron.nucl.
Cl.	SITTLER	MR	Géologie
Cl.	STRAZIELLE	MR	Physicochim. macromol.
M.	SUFFERT	MR	Basses Energies
Y.	TARDY	MR	Géologie
R.	VAROQUI	MR	Physicochim. macromol.
A.	VEILLARD	MR	Chimie
A.	WAKSMANN	MR	Neurochimie
G.	WALTER	MR	Phys. rayon.& Electron.nucl.
J.P.	WENIGER	MR	Zoologie
J.	WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.	WOLFF	MR	Chimie
R.	ZANA	MR	Physicochim. macromol.
J.P.	ZIELINGER	MR	Physique

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Décembre 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN – P. LACROUTE – H.J. MARESQUELLE – J.H. VIVIEN – G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. de BEAUCHAMP – L. BOISSELET – H. CARTAN – G. CERF – C. CHABAUTY – A. CHRETIEN – J. DENY – Ch. EHRESMANN – Mlle S. GILLET – A. HEE – R. HOCART A. KIRRMANN – G. LEMEE – P. L'HERITIER – A. LICHNEROWICZ – A. MAILLARD H.J. MARESQUELLE – L. NEEL – J. PARROD – Ch. SADRON – F. TERROINE – H. VILLAT – H. WEISS – Et. WOLFF – J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

J.	ROTHE	Physique du Globe
P.	LACROUTE	Astronomie
J.H.	VIVIEN	Zool. et Embryol. expérimentale
S.	GORODETZKY	Phys. Gén. et Physique Nucléaire
L.	SACKMANN	Mécanique des Fluides
M.	PEREY	Chimie Nucléaire
S.	GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.	JOLY	Biologie Générale
H.	BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.	CUER	Physique générale et Phys. Corp.
G.	MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.	LECOLAZET	Physique du Globe
H.	SAUCIER	Minéralogie
R.	ROHMER	Chimie Minérale
A.	GAGNIEU	Botanique
F.	STUTINSKY	Physiologie Générale
B.	WURTZ	Chimie Biologique
J.	BRENET	Electrochimie
J.P.	EBEL	Chimie Biologique
G.	OURISSON	Chimie
A.	COCHE	Physique Nucléaire
R.	CERF	Physique Générale
J.	FRENKEL	Mathématiques
A.	DELUZARCHE	Chimie
R.	ARMBRUSTER	Physique
A.	ROCHE	Physique du Globe
L.	HIRTH	Microbiologie
A.	FUCHS	Mécanique rationnelle
A.	GALLMANN	Physique
P.	MIALHE	Physiologie animale
D.	MAGNAC	Physique
M.	DAUNE	Biophysique
J.P.	ADLOFF	Chimie Nucléaire
D.	BERNARD	Méthode math. de la Physique
E.	DANIEL	Physique expérimentale
P.	CHEVALLIER	Physique
G.	REEB	Topologie
J.	WUCHER	Physique
M.	BRINI	Chimie
H.	DURANTON	Botanique
R.	WEISS	Chimie
P.	FEDERLIN	Chimie
J.P.	SCHWING	Chimie
M.	SIESKIND	Physique
G.	MONSONEGO	Physique Théorique
C.	WIPPLER	Physicoch. des Hts Polymères industriels
G.	WEILL	Physique
A.	CLAUSS	Chimie
E.	FOLLENIUS	Zoologie
J.	LUCAS	Géologie
J.J.	THIEBOLD	Biologie animale
G.	GLAESER	Mathématiques
J.H.	WEIL	Chimie Biologique
D.	FOATA	Mathématiques
H.	DANAN	Physique Atom. et Physique du Solide
X	FERNIQUE	Mathématiques
F.	GAUTIER	Physique
G.	SUTTER	Physique Electronique
V.	AVANISSIAN	Analyse Supérieure
F.	LACROUTE	Biologie Végétale
J.P.	EBERHART	Minéralogie
J.M.	LEHN	Chimie
Cl.	ROBERT	Physique
F.	BECKER	Physique mathématique
Fr.	SCHALLER	Biologie Générale
Fr.	GAULT	Chimie organique
M.	GOUNOT	Botanique
J.	DEHAND	Chimie Minérale
C.	GODBILLON	Mathématiques
J.	ROUX	Botanique
R.	VOLTZ	Physique Théorique
A.	MICHARD	Géologie
Y.	BOULANGER	Chimie Biologique
J.J.	RIEHL	Chimie
R.	GERARD	Mathématiques
M.	DAIRE	Chimie Phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.	DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.	JOUANOLOU	Mathématiques
Cl.	DELLACHERIE	Mathématiques
Ph.	RICHARD	Physiologie animale
J.	FARAUT	Mathématiques
J.P.	RAMIS	Mathématiques générales

Professeurs Associés

A. BANDERET (E.A.H.P.) – H. HAKEN (Phys.) – A.H.M. LEVELT (Math.) – O. LAUDAL (Math.) – R. MILNE (Microbiologie) – L.R. NARANAYAN (Chimie) – C. VIRGILI (Géologie).

Professeurs Conventionnés

V. HOENIG (Médecine). C. KIWIET de JONGE (Géographie)

Maîtres de Conférences Conventionnés

J.P. BAUER (Psychologie) – P. CAHN (Psychologie) – N. KONO (Mathématiques) – A. TABOURET-KELLER (Psychologie)

../....

A ma famille,

A Monsieur Serge NIKITINE,

Directeur de Recherche au C.N.R.S.,

Directeur du Laboratoire de Spectroscopie

et d'Optique du Corps Solide.

Hommage respectueux et reconnaissant

Je prie Monsieur NIKITINE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour ce travail. Je lui suis également très reconnaissant de m'avoir déterminé dans ma vocation d'enseignant en m'acceptant comme assistant en Optique.

Je remercie Messieurs les Professeurs ELLIOTT et WOLF, qui ont bien voulu siéger dans ce jury de thèse, pour avoir pris intérêt à ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur GROSSMANN d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs HAKEN et SIESKIND pour de bienveillantes et fructueuses critiques.

Je remercie Monsieur le Professeur KANZIG pour ses suggestions et, aussi, ses encouragements.

Je remercie Monsieur le Professeur SAUCIER pour les facilités qu'il m'a accordées pour utiliser les spectrophotomètres et le microscope de son Laboratoire.

J'adresse mes plus vives amitiés à Monsieur Claude SCHWAB, Chargé de Recherches, qui a bien voulu faire partie du jury, et à Monsieur Bernard MEYER. Leur collaboration efficace fut décisive dans la réalisation de ce travail. J'adresse aussi mes remerciements à Jürgen Von BARDELEBEN qui a participé aux mesures les plus récentes sur les composés ternaires.

Je voudrais également remercier ici Monsieur Claude NOGUET pour une longue et amicale collaboration dans l'enseignement.

Je remercie Monsieur CHO pour les nombreuses discussions sur les modèles théoriques.

Mes remerciements vont à l'ensemble des chercheurs et enseignants du Laboratoire, avec lesquels j'ai toujours eu des relations amicales. En particulier, je tiens à remercier Messieurs ZIELINGER et TAPIERO qui m'ont toujours communiqué les derniers résultats sur Cu_2O, et Messieurs BIELLMANN, CARABATOS, DAUNOIS, DEISS, EL KOMOSS, KLEIM, WECKER et ZOUAGHI pour les nombreuses et fructueuses discussions.

J'ai également profité des relations cordiales avec Messieurs SIFFERT et HAGE-ALI, du Centre de Recherches Nucléaires de CRONENBOURG.

Je remercie aussi Messieurs SONG et KHAN pour les résultats qu'ils m'ont communiqués avant publication.

Pour ce travail, j'ai également bénéficié des fréquents contacts et échanges de vue avec différentes équipes du Centre National d'Etudes des Télécommunications.

Ce travail n'a pu être réalisé que grâce à la collaboration des Services Techniques et Administratifs du Laboratoire qui se sont toujours montrés dévoués. Je remercie en particulier les membres du Service de Chimie, Madame ROBINO, Mademoiselle JOUCLA, Madame GUIGUE, et Messieurs SCHWALBACH et LOISON, pour leur concours précieux dans la préparation des échantillons.

Je tiens aussi à remercier Monsieur VOLL qui a soufflé, et souvent réparé, une bonne partie des cryostats que j'ai utilisés.

Je ne voudrais pas oublier dans mes remerciements Monsieur JAMBOIS, responsable des dessins de ce mémoire, Messieurs FLEISCHMANN, ARMBRUSTER et MULLER qui ont liquéfié l'hélium, Messieurs RIEBER, MARTZ, BRUCKER et BRETON qui ont construit les appareils, Monsieur SIMON, qui a assuré la programmation des calculs.

Enfin, la forme finale de ce mémoire est due à Madame PINARD, Mademoiselle CHOUKROUN, Messieurs ROULLIN et BERNET, qui ont tous droit à mes remerciements.

Ce travail a bénéficié d'une aide financière du Centre National d'Etudes des Télécommunications.

Conventions : 68 45 033 00 79 75 45/PEC

70 45 129 00 790 75 45/PEC

71 45 223 00 790 75 45/PEC

72 45 382 BCP/PEC

TABLE DES MATIERES

Page

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 - NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LE CRISTAL PARFAIT ET PERTURBE 4

2.1. Transitions interbandes..... 4
2.2. Transitions excitoniques..... 6
2.3. Niveaux d'énergie dus aux imperfections..... 7
2.4. Les complexes excitoniques..... 9

CHAPITRE 3 - NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ION LIBRE ET D'UN ION DANS UN CHAMP CRISTALLIN 13

3.1. Effet Zeeman sur l'atome libre..... 14
3.2. Effet Zeeman sur l'état fondamental d'un ion, placé dans une matrice cristalline, dans l'approximation du couplage L-S..... 25
3.3. Eléments de transition 3d (groupe du fer) dans un champ cristallin intermédiaire..... 33
3.3.1. Cu^{++} dans un champ octaédrique et tétraédrique..... 34
3.3.2. Fe^{+++} dans un champ octaédrique et tétraédrique..... 44
3.3.3. Fe^{++} dans un champ octaédrique..... 49
3.3.4. Co^{++} dans un champ octaédrique..... 52
3.4. O^{-}, S^{-}, Se^{-} dans un entourage cristallin cubique. 56
3.5. Effet JAHN-TELLER sur un triplet orbital..... 58
3.6. Conséquence de l'effet JAHN-TELLER sur les spectres optiques..... 71

CHAPITRE 4 - STRUCTURES TETRAEDRIQUES 77

4.1. Cristallochimie des structures tétraédriques normales..... 77

4.2. Structures des composés étudiés..... 86

4.3. Les propriétés magnétiques des défauts dans les structures tétraédriques..... 91

CHAPITRE 5 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

5.1. Mesures d'absorption optique..... 98

5.2. Mesures de résonance paramagnétique électronique 108

CHAPITRE 6 - DEFAUTS PONCTUELS DANS LES HALOGENURES CUIVREUX 111

6.1. Préparation des échantillons..... 111

6.2. Dopages des halogénures cuivreux..... 122

6.3. Défauts ponctuels dans les halogénures cuivreux. Spectres optiques et de résonance paramagnétique électronique..... 128

6.3.1. Addition des éléments constitutifs..... 129

6.3.2. Addition des éléments du groupe VI..... 131

6.3.3. Addition d'éléments des groupes II_A et II_B..... 141

6.3.4. Addition des éléments du groupe I_B..... 143

6.4. Discussion..... 144

6.4.1. Centres intrinsèques obtenus par addition de $CuCl_2$ et par coloration électrolytique 144

6.4.2. Centres d'impuretés..... 152

CHAPITRE 7 - DEFAUTS PONCTUELS DANS Cu_2O 165

7.1. Introduction..... 165

7.2. Résultats expérimentaux : spectres r.p.e..... 167

7.2.1. Spectres sans excitation optique..... 167

7.2.2. Spectres r.p.e. avec excitation optique.. 176

7.3. Interprétation..... 177

7.4. Conclusion..... 193

CHAPITRE 8 - DEFAUTS PONCTUELS DANS LES COMPOSES CUIVREUX TERNAIRES 195

8.1. Introduction..... 196

8.2. Méthodes de préparation..... 197

8.3. Expériences de résonance paramagnétique..... 200

8.4. Discussion..... 205

CHAPITRE 9 - DISCUSSION 209

9.1. Discussion stéréochimique et cristallochimique des résultats..... 209

9.1.1. CuCl et Cu_2O..... 210

9.1.2. Les composés cuivreux ternaires..... 214

9.2. Comparaison avec les halogénures alcalins et les semiconducteurs de structure tétraédrique..... 215

9.3. Transferts de charge..... 216

CHAPITRE 10 - CONCLUSION 217

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Dans le cadre des études des effets de perturbations physico-chimiques des spectres excitoniques, ce travail ne porte qu'indirectement sur l'étude des excitons dans les composés cuivreux : nous avons, de ce point de vue, essentiellement tenté de caractériser les types de défauts ponctuels présents ou susceptibles de se produire. Pour cette raison nous ne rappellerons que brièvement les propriétés optiques d'un cristal pur.

Dans les halogénures cuivreux, les spectres des excitons libres et des complexes excitoniques ont été observés bien avant qu'une seule étude ait été faite sur leurs défauts ponctuels. Ils constituent en ceci une exception si l'on considère l'ensemble des semiconducteurs ou des halogénures alcalins.

Le problème de la stoechiométrie n'est certainement pas le même dans le cas des semiconducteurs classiques (IV-IV, III-V et II-VI) et les semiconducteurs I_B-VII, contenant le cuivre, un métal de transition. Dans ce dernier cas, on peut s'attendre à ce qu'un défaut de métal induise un changement de valence. Pour cette raison, on admet généralement que la non-stoechiométrie des composés cuivreux se traduit par des défauts ponctuels centrés sur des ions cuivriques responsables en particulier des colorations bleues dans le cas des halogénures cuivreux. Cette attribution n'a jamais été vérifiée. Un problème de stoechiométrie analogue se pose également pour les composés ternaires de structure chalcopyrite. En particulier, plusieurs types de $CuGaS_2$ verts ou orange sont connus; il y a désaccord quant au type le plus proche de la composition stoechiométrique.

Dans l'étude des défauts ponctuels nous nous sommes limités en principe à des défauts stables, en ce sens qu'il était possible de les observer dans les mêmes conditions que les complexes excitoniques. Les composés CuCl et Cu_2O, n'ont, à part une étude sur CuCl : Mn^{++}, jamais été utilisés comme matrices pour l'étude d'ions dans un champ cristallin. Toutes ces matrices ont des structures pouvant être considérées comme tétraédriques.

Cu_2O a une structure très particulière, analogue à un double réseau de glace. D'autres composés des ions I_B du tableau périodique ont une telle structure, mais seul Cu_2O est stable. C'est une structure dans laquelle les sites ont une symétrie beaucoup plus faible que le réseau.

Les composés cuivreux du groupe VII et les composés ternaires ont tous des structures tétraédriques au sens propre, ce qui les rapproche des composés semiconducteurs binaires II-VI, III-V et IV-IV. Cependant ce sont les plus ioniques de ces composés, et ils doivent se rapprocher par là des halogénures alcalins. Par ailleurs ce sont les seuls composés de cette série des composés de GRIMM-SOMMERFELD qui soient des composés d'un métal de transition. En particulier les halogénures de cuivre peuvent être des matrices intéressantes pour l'étude d'une impureté substituée à l'anion, par exemple un élément du groupe VI, O, S ou Se. Par rapport aux autres semiconducteurs et aux halogénures alcalins, on a l'importante différence que les liaisons du cuivre proches voisins sont partiellement de caractère d. Il en est de même dans les composés ternaires du cuivre de structure chalcopyrite.

Après un bref rappel des propriétés optiques d'un semiconducteur pur et dopé dans le chapitre 2, nous rappellerons la théorie du champ cristallin au chapitre 3

Comme la plupart des centres d'impureté présents ont pu être attribués à des ions de métaux de transition , nous avons examiné au chapitre 3 l'application de la théorie du champ cristallin aux différents cas, et les conséquences du point de vue de l'absorption optique et paramagnétique.

Comme pour un site tétraédrique, le problème du trou p se résoud de manière analogue à celui du trou d, nous le traiterons de la même manière à partir des résultats obtenus pour ce dernier.

Dans le cas de l'effet JAHN-TELLER, nous considérons surtout le cas du triplet orbital.

Au chapitre 4, nous décrirons les structures, les propriétés cristallochimiques et les défauts des composés tétraédriques dont les structures sont apparentées aux composés étudiés

En raison du grand nombre d'articles de revue ayant paru sur les défauts dans ces structures, nous nous permettrons d'être brefs.

La description des techniques expérimentales pour les études physiques fait l'objet du chapitre 5.

Nous exposerons les techniques de préparation, les résultats expérimentaux et leur interprétation dans les chapitres 6, 7 et 8, consacrés respectivement aux halogénures cuivreux, à Cu_2O et aux composés ternaires.

En raison du nombre d'exposés déjà présentés sur la préparation du Cu_2O, celle-ci a été omise; en effet les mêmes échantillons, ou des échantillons de même origine ont déjà été étudiés par plusieurs chercheurs du Laboratoire.

La discussion générale, faisant l'objet du chapitre 9, porte sur les justifications stéréochimiques des modèles et les comparaisons avec les composés semiconducteurs et isolants.

CHAPITRE 2

NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LE CRISTAL PARFAIT ET PERTURBE[1]

Après un bref rappel sur les spectres excitoniques, nous situerons le problème de la détermination des pièges responsables des spectres d'excitons liés, et des propriétés de transport.

2.1. TRANSITIONS INTERBANDES.

Dans un modèle à un électron le spectre d'énergie d'un cristal est décrit par des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites.

Dans un isolant ou un semiconducteur à 0°K la dernière bande remplie est la bande de valence; la première bande de plus haute énergie est la bande de conduction.

Lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisante, un électron peut être porté de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence.

L'élément de matrice pour une transition bande à bande s'écrit:

$$M_{cv} = \int \psi_{c,\,\tilde{k}_e} \left(e^{i\tilde{\tilde{q}}\tilde{r}}\, \varepsilon\tilde{p}\right) \psi_{v,\,\tilde{k}_t}\, d^3r$$

où: $\psi_{c\tilde{k}_e}$ et $\psi_{v\tilde{k}_t}$ sont les fonctions d'onde de BLOCH décrivant les états d'un électron de vecteur d'onde $\bar{k}_e$, d'énergie E_e, dans la bande de conduction et d'un trou de vecteur d'onde k_t, d'énergie E_t, dans la bande de valence; $\bar{p} = -i\hbar\bar{\nabla}$ et $\bar{q}$ est le vecteur d'onde du rayonnement incident.

$e^{i\tilde{q}\tilde{r}} = 1$ dans l'approximation dipolaire électrique.

$M_{cv} = 0$ sauf pour $\tilde{k}_e - \tilde{k}_t = \tilde{q}$. $\tilde{q}$, le vecteur d'onde de la lumière, étant petit devant k_e et k_t, cette règle de sélection est approximativement équivalente à $k_e = k_t$. Dans un schéma de bandes tracé suivant les coordonnées E(énergie) et $\tilde{k}$, les transitions sont verticales ou directes (fig.2.1.).

Le coefficient d'absorption K, en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents, est donné par:

$$K = \frac{4\pi^2 e^2}{n m_0^2 c \omega} \sum_{\tilde{k}} \left| M_c(\tilde{k}) \right|^2 \delta(E_c(\tilde{k}) - E_v(\tilde{k}) - \hbar\omega)$$

où m_0 est la masse de l'électron au repos, n, l'indice de réfraction, c, la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans la suite, nous admettrons que nous avons des bandes paraboliques ayant leurs extrema en $\tilde{k} = 0$, ce qui est le cas de CuCl, Cu_2O et, en principe, des composés ternaires étudiés.

Autour du seuil d'absorption $\hbar\omega_{\tilde{q}} = E_g = E_c - E_v$, on peut développer l'élément de matrice $e^{i\tilde{q}\tilde{r}}$ (et donc $M_{cv}(\tilde{k})$ autour de $k = 0$[2]:

$$M_{cv}(\tilde{k}) = M_{cv}(o) + \tilde{k}\tilde{\nabla}_{\tilde{k}} M_{cv}(o)$$

Lorsque $M_{cv}(o)$ est différent de zéro, les transitions directes sont permises. Si le deuxième terme seulement est différent de zéro, les transitions directes sont interdites. Ces règles de sélection peuvent être prévues à partir de la théorie des groupes: Γ_c, Γ_v et Γ_o étant les représentations correspondant à la bande de conduction, de valence et à l'opérateur de transition respectivement, on a une transition permise si $\Gamma_c^* \times \Gamma_v$ contient Γ_o.

Pour les transitions permises, pour $\hbar\omega$ nettement supérieur à E_g, le coefficient d'absorption varie comme $K_1 \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, pour les transitions interdites comme K_2 $K_2 \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ (fig.2.2.). Pour $\hbar\omega \simeq E_g$, on doit tenir compte des corrections dues au continuum excitonique.

3. TRANSITIONS EXCITONIQUES.[1]

On a pu montrer, expérimentalement et théoriquement, l'existence d'états liés situés dans la bande interdite; les excitons. Ces états correspondent à une propriété intrinsèque, et ne sont pas induits par des impuretés. Ils sont dûs à l'interaction de l'électron et du trou. Cette interaction est principalement coulombienne.

Le modèle le plus simple est celui de MOTT,[3] qui s'applique bien aux excitons délocalisés, ou excitons de WANNIER. L'ensemble trou-électron formant un atome analogue au positronium ou à un atome d'hydrogène, est placé dans un milieu continu décrit simplement par la constante diélectrique optique. On observera une suite hydrogénoïde de raies. La théorie de ce modèle a été établie par ELLIOTT,[5] HAKEN,[4] NIKITINE[1] et GROSS[6] (cf.fig.2.3.)

L'état fondamental du cristal étant E=0, et K=0, l'énergie d'un niveau excitonique s'écrit:

$$E_n = E_g - \frac{\mu^* e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_t^*)}$$

où μ^* est la masse réduite de l'exciton: $\mu^* = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*}$

n est un nombre quantique n=1,2, 3.....

K est le vecteur d'onde de l'exciton (égal à $\vec{k}_e - \vec{k}_t$, soit égal au vecteur d'onde du photon incident)

E_g est la largeur de la bande interdite, le deuxième terme correspond à l'énergie de liaison de l'exciton, le troisième à son énergie cinétique. Par analogie avec l'atome d'hydrogène on définit un rayon excitonique:

$r_{exc} = a_o \frac{\varepsilon m_o}{\mu^*} n^2$, où a_o est le rayon de BOHR de l'atome d'hydrogène et m_o la masse de l'électron au repos.

A des transitions interbandes permises correspondent des raies excitoniques de première classe, de symétrie S (l=0), et l'intensité d'oscillateur f est proportionnelle à n^{-3}.

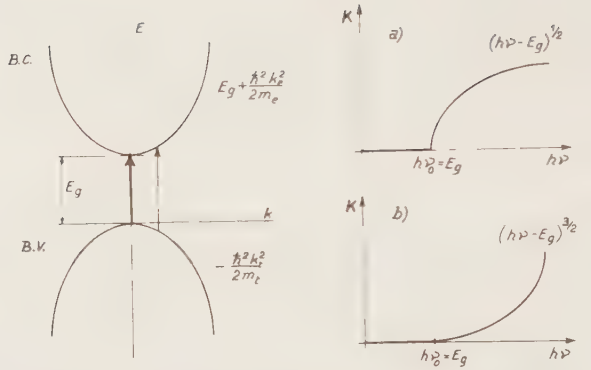


Figure 2.1. (Figure d'après C.SCHWAB (réf. 1 , chap. 5)).
Transitions bande à bande directes et variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon.

a) transition dipolaire électrique permise;

b) transition dipolaire électrique défendue.

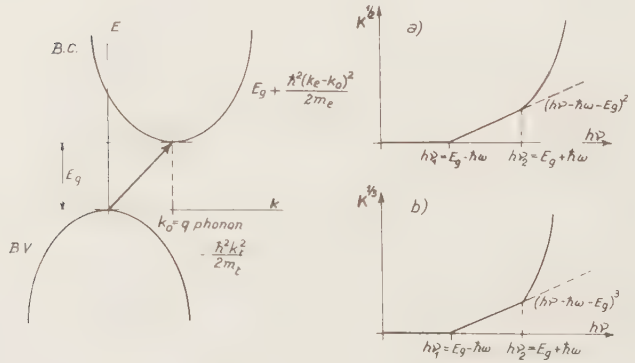


Figure 2.2. (Figure d'après C.SCHWAB (réf. 1 , chap. 5).
Transitions bande à bande indirectes et variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon.

a) transition dipolaire électrique permise;

b) transition dipolaire électrique défendue.

A des transitions interbandes interdites sont associés des spectres excitoniques de deuxième classe, dont le facteur f est proportionnel à $\frac{n^2 - 1}{n^5}$ et la raie correspondant à n=1 est interdite.(fig.2.4.).

Dans les cristaux ioniques, ce modèle de milieu continu n'est plus valable. L'exciton est localisé, et on ne peut plus remplacer les propriétés du réseau par un ε constant. Les modèles du transfert d'électron[9-11] et d'excitation ont été utilisés.[10-12] Les facteurs f sont de l'ordre de 1, les énergies de liaison de l'ordre de 1 eV pour tous les halogénures alcalins.

Dans les semiconducteurs partiellement ioniques, cas intermédiaire, on a tenté de corriger ces modèles. Dans le modèle appliqué aux halogénures cuivreux par HAKEN, on part de l'approximation des masses effectives, mais ε n'est plus considéré comme constant dans tout l'espace; ceci revient à ne plus considérer un potentiel coulombien simplement en $(\varepsilon r)^{-1}$.[7][8] On retrouvera cette difficulté pour les niveaux d'impuretés.

3 NIVEAUX D'ENERGIE DUS AUX IMPERFECTIONS

Nous nous limiterons aux défauts ponctuels.

Comme dans le cas des spectres excitoniques, on adopte plusieurs modèles différents.

Dans l'approximation de la masse effective,[13][14] applicable aux niveaux proches des bandes de conduction et de valence dans les matériaux covalents (par exemple, dans les composés IV-IV, III-V), le défaut ponctuel sera considéré comme une charge ponctuelle fixe, en interaction coulombienne avec une charge mobile de signe opposé dans un milieu diélectrique continu.

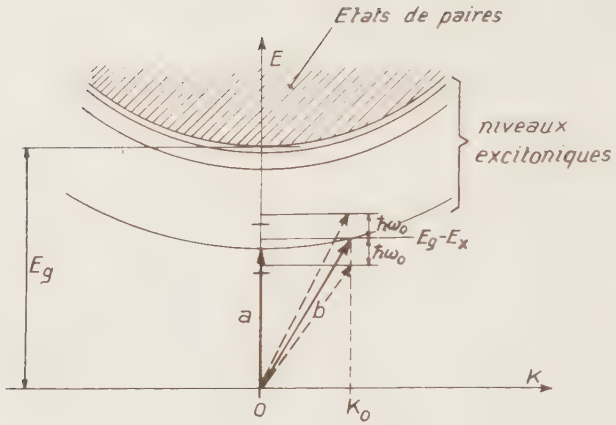


Figure 2.3. (Figure d'après C.SCHWAB (réf. 1 , chap. 5)).

Représentation des états excitoniques dans un diagramme E = E(K). L'état de base du cristal de la représentation E(k) de la masse effective correspond à l'origine (E = 0 ; K = k = 0).

a) transitions excitoniques directes;

b) transitions excitoniques indirectes; en pointillé, les transitions avec contribution des phonons. Pour K = 0 , on a indiqué par un trait les énergies correspondant aux bords d'absorption avec contribution de phonons.

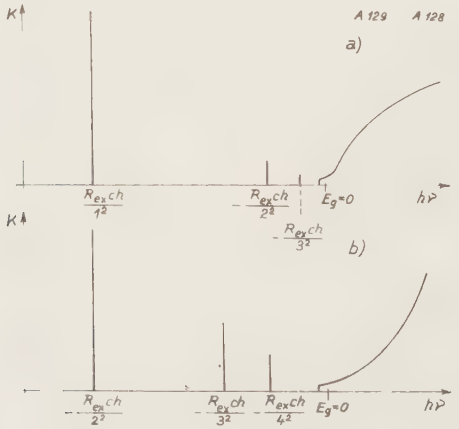


Figure 2.4. (Figure d'après C.SCHWAB (réf. 1 , chap. 5)).

Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon dans le cas de transitions excitoniques directes:

a) de première classe,

b) de deuxième classe.

Les spectres observés seront analogues aux spectres des excitons de WANNIER ; pour un donneur :

$$E = E_c - \frac{1}{n^2} \frac{m^*_e \, e^4}{2h^2 \, \varepsilon_0^2} \qquad \text{avec } n = 1, 2, 3...$$

et pour accepteur :

$$E = E_v + \frac{1}{n'^2} \frac{m^*_t \, e^4}{2h^2 \, \varepsilon_0^2} \qquad \text{avec } n' = 1, 2, 3...$$

Ce modèle peut être étendu aux niveaux plus profonds (plus que 0,1 eV) moyennant quelques corrections.[15][16]
Dans le modèle moléculaire,[17][18][19] par contre, on considère seulement l'ensemble formé par le centre et ses voisins.
Les niveaux d'énergie sont calculés par l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales moléculaires. En tenant compte de l'énergie d'échange, de l'interaction de VAN DER WAALS et des effets de polarisation, l'accord est meilleur qu'avec les modèles précédents pour les niveaux plus profonds.

Dans le modèle du champ cristallin,[20-22] le cristal est représenté par un réseau de charges ponctuelles fixes, et on fait un calcul variationnel avec des fonctions d'essai. On néglige ainsi les effets de polarisation (déformation du réseau) et d'échange. Ceci s'est avéré une bonne approximation pour les cristaux les plus ioniques. Avec les corrections de polarisation, ces modèles ont permis d'expliquer correctement les observations sur le centre F. En particulier l'amplitude de la fonction d'onde sur les atomes voisins, jusqu'à plus de trois fois la distance des plus proches voisins, a pu être déterminée de manière précise par les méthodes de résonance paramagnétique.[23]

Dans les réseaux comme $KNiF_3$, une matrice très étudiée, l'accord n'est souvent bon que parce que les différents termes correctifs se compensent.(24-26)

Le grand succès de ce modèle pour la plupart des spectres d'impuretés, en particulier des métaux de transition, vient du fait que la plupart des propriétés (règle de sélection de transition, multiplicité des niveaux d'énergie, effets Zeeman et Stark) sont déjà déterminées par des propriétés de symétrie, les corrections nécessaires pouvant être introduites sous forme de paramètres peu nombreux(charge effective ou taux de réduction de covalence, par exemple).

La validité de ce modèle, comme pour les précédents, s'est avérée limitée dès qu'il est apparu nécessaire de tenir compte des propriétés dynamiques du réseau, en particulier lorsque l'approximation de BORN -OPPENHEIMER n'est plus valable(cf paragraphe 3.5)

2.4 LES COMPLEXES EXCITONIQUES.

Dans un cristal perturbé par des défauts ponctuels, on n'observera plus seulement des spectres d'excitons libres, mais des excitons captés par ces défauts si ces systèmes sont stables.

Dans les halogénures alcalins, deux bandes, α et β, proches des transitions excitoniques, ont été attribuées à des complexes exciton-lacune anionique et exciton-centre F par DELBECQ et al.(27-28-29) Les énergies de liaison sont de l'ordre de 0,6 et 0,3 eV respectivement, les facteurs f de l'ordre de 1.

Plus récemment, des raies ont été attribuées à des excitons captés sur des impuretés de configuration s.[30]

La théorie des bandes α et β a été faite à l'aide d'un modèle de transfert et par un calcul d'orbitales moléculaires (avec les 6 halogènes plus proches voisins).[28][29]

Dans les matériaux semiconducteurs, l'existence de tels complexes a été suggérée par NIKITINE,[70] postulée par LAMPERT[31] et démontrée expérimentalement, dans les composés IV-IV (Si[32] et SiC),[33] III-V (GaP),[34-35] II-VI (ZnS),[40] ZnTe,[34-35] CdSe[36] et CdTe)[37][38] et I_B-VII (CuCl).[39] Les calculs théoriques ont été faits dans l'approximation de la masse effective, et avec une correction tenant compte de la polarisation du réseau, pour des complexes excitoniques à trois corps (donneur ionisé-exciton ou accepteur ionisé-exciton) et à quatre corps (exciton-donneur neutre).[41-49] Dans ce dernier cas, le fait remarquable est que les facteurs f peuvent être supérieurs à 1.

Pour un modèle plus raffiné, aussi bien des spectres d'impuretés que des complexes excitoniques correspondant à des niveaux plus profonds (>0,1 eV), la nature du donneur ou de l'accepteur devrait être connue. Si la corrélation entre la concentration en accepteurs et donneurs connus n'a pu être mise en évidence que dans quelques cas (GaP par exemple), on arrive dans d'autres cas à des contradictions apparentes entre les propriétés des matériaux, faute de connaître les types de défauts intervenant. Cela est en partie le cas pour CuCl et Cu_2O.

Les raies d'impuretés et les complexes excitoniques, dans CuCl, apparaissent en absorption("raies sensibles") et en émission. En émission elles ont été classées en deux groupes, $\nu_2$et ν_3, les raies ν_0 et ν_1 étant attribuées à l' annihilation d'un orthoexciton Γ_4 et d'un paraexciton Γ_2(fig.2.5.)

Dans le groupe ν_2, une raie large correspond à la recombinaison de l'exciton libre n=1 avec émission d'un phonon longitudinal optique de 210cm^{-1} et une raie fine est attribuée à un complexe exciton-accepteur neutre, le modèle considéré pour les accepteurs neutres étant des lacunes de cuivre. Dans le groupe ν_3, les raies ν_3 ,ν_4 et ν_5 sont attribuées à des excitons captés par des impuretés, accepteur ou donneur ionisé pour$\nu_3$et ν_4, donneur neutre pour ν_5.[50-51] L'existence des défauts intrinsèques évoqués pour certaines de ces raies (ν_2)n'a jamais été prouvée directement.

Dans Cu_2O, plusieurs bandes dans le proche infra-rouge ont été attribuées à des bandes α etβ (fig.2.6.), par rapport aux propriétés du matériau les énergies de liaisons semblent élevées.[54-56] En émission, des raies proches de la raie excitonique quadripolaires n=1 ont été attribuées à des complexes excitoniques par GROSS.[52] ZOUAGHI[53] a attribué la bande à 1,91 eV à un complexe β, un exciton capté par un accepteur neutre, analogue à un centre F. Contrairement aux halogénures cuivreux, Cu_2O a fait l'objet d'un grand nombre d'études des propriétés de transport, et un schéma des niveaux a été établi. La nature des défauts les plus probables a été établie en tenant compte de la loi d'action des masses appliquées aux défauts dans les solides, et des propriétés de transport (fig.2.7.)

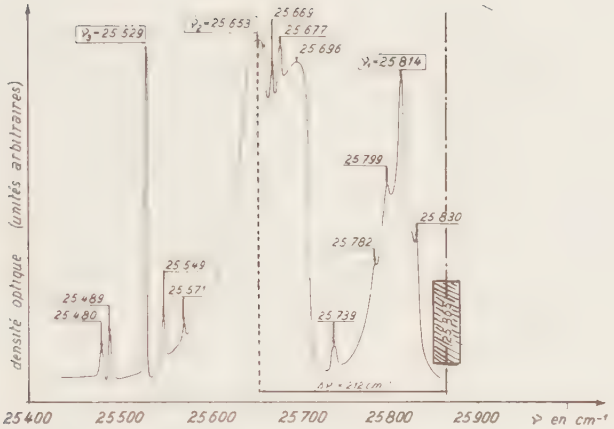


Figure 2.5. Courbe densitométrique d'un spectre d'émission de CuCl, à 4,2°K (figure d'après J.RINGEISSEN (50)).

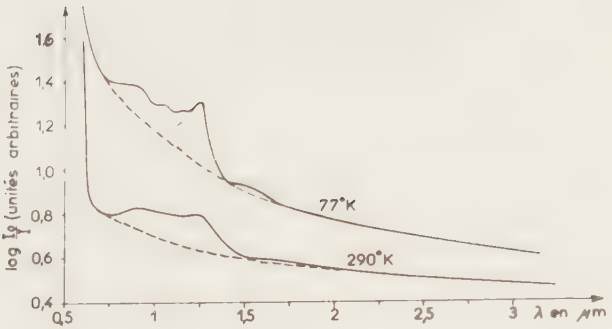


Figure 2.6. Spectres d'absorption à 290 et 77°K d'une lame mince de Cu_2O, soumise à un recuit de 6 heures sous 100 torrs d'oxygène (figure d'après B.PREVOT (56)).

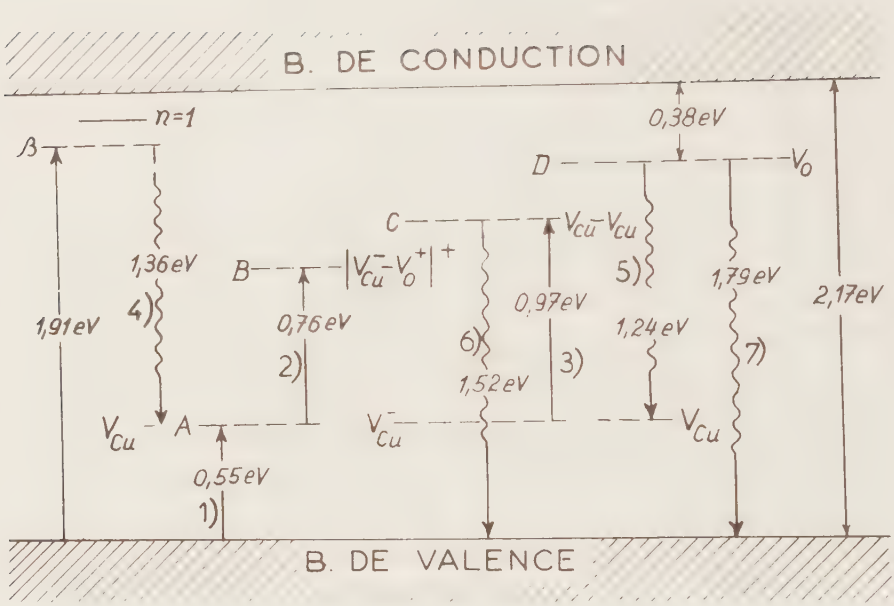


Figure 2.7. Schéma des niveaux d'énergie proposé pour Cu_2O; n = 1 représente la première raie excitonique de la série jaune; β le complexe exciton-accepteur neutre; A, B, C et D correspondent respectivement aux défauts:

V_{Cu}^- ou V_{Cu}, $|V_{Cu}^- - V_O^+|^+$, $|V_{Cu} - V_{Cu}|$ et V_O^+ ou V_O;

les flèches dirigées vers le haut correspondent aux structures les plus importantes observées par absorption ou par photoconductivité; celles dirigées vers le bas correspondent aux bandes de luminescence observées (d'après M.ZOUAGHI (53)).

On peut remarquer que les modèles cités n'ont jamais été recoupés par les méthodes de caractérisation directe. S'il est très difficile de mettre en évidence des lacunes (au-dessus d'une concentration de lacunes de $10^{18} cm^{-3}$, les mesures de densité deviennent très délicates), certains modèles auraient pu être observés par des mesures magnétiques statiques ou en résonance. Le signal de CuO, toujours présent, est facilement séparé à la température de l'hélium liquide, ce composé étant alors antiferromagnétique,[60] alors que les centres ponctuels non associés sont paramagnétiques. Les résultats de O'KEEFFE,[61-62] HAYASHI[63] et WEICHMAN[64] semblent contradictoires entre eux, et avec les mesures faites par effet MÖSSBAUER.[65]

Le manque de caractérisation des échantillons dans les résultats publiés est un handicap certain, ce que nous verrons au chapitre 8, dans lequel nous discuterons à nouveau les résultats obtenus par ces auteurs.

Enfin, on doit remarquer qu'il n'est, en principe, pas possible d'invoquer des centres Cu^{++} sur des sites normaux de Cu^{+} dans Cu_2O et CuCl, en contradiction avec les schémas de bande, Cu^{++} correspondant dans les deux matériaux à un trou dans la bande de valence.[66-69] La seule possibilité éventuelle serait un trou autopiégé (comme un centre V_k dans les halogénures alcalins), mais le fait que les raies excitoniques n=1 soient des raies de résonance semble exclure cette possibilité.

CHAPITRE 3

LES NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ION LIBRE ET D'UN ION DANS UN CHAMP CRISTALLIN

Dans ce chapitre, nous examinons les spectres r.p.e., donc les facteurs de LANDE, que l'on peut s'attendre à trouver pour les ions cuivre, fer, cobalt, soufre dans les symétries tétraédriques, avec une distorsion axiale plus ou moins grande. Pour une distorsion très importante, on a également donné les facteurs de LANDE dans un entourage octaédrique. Ces cas s'appliquent évidemment aux ions isoélectroniques (Cu°, Ag°, Au° ; Cu^{++}, Ni^{+} ; O^{-}, S^{-}, Se^{-}, etc...).

Nous nous sommes limités, autant que possible, aux cas illustrés par les expériences décrites dans les chapitres 6, 7 et 8. Les développements du chapitre 3 nous permettront de ne donner par la suite que le résultat des calculs.

Cette limitation a également été appliquée au paragraphe sur l'effet JAHN-TELLER, dont la partie développée ne porte que sur le cas du triplet orbital. Elle correspond au problème du centre S^{-} dans CuCl.

Nous avons omis la discussion des centres non localisés (donneurs peu profonds, par exemple).

Le symbolisme utilisé est du aux sources utilisées, les ouvrages de CAGNAC et PEBAY-PEYROULA[1], GRIFFITH[2], ABRAGAM et BLEANEY[7]. Il permet de se référer aux nombreuses tables qui s'y trouvent.

Pour les tables des représentations et caractères des groupes, nous utilisons la notation de la compilation de KOSTER, DIMMOCK, WHEELER et STATZ[11]. Cependant dans le chapitre 6, nous utiliserons les notations de MULLIKEN pour les représentations des états vibrationnels.

. EFFET ZEEMAN SUR L'ATOME LIBRE.

Après un rappel rapide des niveaux d'énergie d'un ion libre, nous étudierons l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie. Les résultats seront appliqués aux ions de transition et aux ions du groupe VI du tableau périodique. Dans la discussion de l'effet JAHN-TELLER dynamique, nous examinerons surtout le cas d'un triplet orbital, ce qui correspond aux états fondamentaux d'un trou d et p dans un site de symétrie tétraédrique.

On considère d'abord l'hamiltonien de spin pour un atome libre dans le vide, sans champ magnétique au 3.1.1., avec champ magnétique au 3.1.2.

3.1.1. Atome à plusieurs électrons, avec spins, sans champ magnétique.

Dans le cas général, on décompose l'hamiltonien, dans l'équation de SCHRÖDINGER $\mathcal{H}\psi = E\psi$, en plusieurs termes d'importance décroissante, pour pouvoir résoudre le problème par les méthodes de perturbations :

$$\mathcal{H} = \Sigma H_i$$

Sans champ magnétique, les premiers termes seront :

$H_1 + H_2$: interaction électrostatique des électrons avec le noyau, interaction électrostatique des électrons entre eux et interaction des moments magnétiques des spins des électrons entre eux.

H_3 : interaction magnétique du spin des électrons avec le mouvement orbital.

En tenant compte du noyau il s'ajoute le terme

H_4 : interaction des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons avec le moment magnétique du noyau, et interactions multipolaires avec le noyau.

H_4 est toujours plus petit que H_1, H_2 et H_3. On commence donc par ces derniers. Avec H_1 et H_2, l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

On remplace l'hamiltonien par une approximation H_1 dans laquelle on suppose que les électrons sont indépendants et soumis à un potentiel central $V(r)$. Il faut alors ajouter les corrections H_2 (ce sont les termes d'échange, l'erreur commise dans l'approximation ; H_2 peut être représenté par les interactions des spins entre eux et des moments orbitaux entre eux).

H_3 correspond à l'interaction magnétique spin-orbite.

Pour évaluer $H_1 + H_2 + H_3$, on commence par estimer H_2 et H_3, et on commence le calcul en ajoutant le plus grand des deux à H_1.

Ensuite :

- si $H_2 >> H_3$, on termine en étudiant l'effet de H_3 sur $H_1 + H_2$: c'est le cas du couplage LS ;
- si $H_3 >> H_2$, on termine en étudiant l'effet de H_2 sur $H_1 + H_3$: c'est le cas du couplage jj.

Ceci revient essentiellement à dire que les règles d'addition des moments orbitaux et de spin ne sont pas les mêmes.

Dans le couplage L-S on fait d'abord la somme de $\vec{l}$ et $\vec{s}$, moments des électrons individuels, le moment $\vec{J}$ étant obtenu par composition de $\vec{L}$ et de $\vec{S}$.

Dans le couplage jj, $\vec{J}$ est la composition des $\vec{j}$ des électrons individuels.

Dans toutes les compositions on est limité par la règle d'exclusion de PAULI.

Notons que H_3 peut en principe être calculé :

$$H_3 = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{\partial W_i}{\partial r_i} \vec{l}_i \vec{s}_i$$

où W_i est le potentiel (self-consistant par exemple), $\vec{l}_i$ et $\vec{s}_i$, les moments angulaires orbitaux et de spins de l'électron i.

Le calcul en est pénible et peu précis et on utilise toujours les valeurs expérimentales, par exemple dans un couplage L-S : $H = \lambda \vec{L} \vec{S}$ définit λ ; pour la plupart des niveaux des ions des éléments légers du tableau périodique, ces λ ont été tabulés. Sinon ils peuvent être obtenus à partir des tables des niveaux spectroscopiques (Table de MOORE) [2].

La règle de HUND permet de situer les niveaux en énergie dans le cas du couplage L-S : le niveau d'énergie le plus bas a la plus grande valeur de S possible, et pour cette valeur de S, la plus grande valeur possible de L.

Même si ceci n'est plus forcément vrai dans un champ cristallin, nous n'examinerons que ces niveaux comme états fondamentaux dans les paragraphes suivants.

Enfin le noyau possède un moment nucléaire

$$g_I \beta \vec{I} = \mathcal{M}_N$$

On aura un terme d'interaction entre le moment $\vec{I}$ du noyau et le moment total des électrons $\vec{J}$: c'est le terme H_4 de l'hamiltonien de l'atome libre.

L'interaction sera proportionnelle à $\vec{I}.\vec{J}.$, on aura composition des deux moments $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, et la correction du niveau d'énergie E_J, de la forme $E_J = A \vec{I}.\vec{J}$, sera, pour un F donné :

$$\Delta E_J(F) = \frac{A}{2} \left[F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)\right]$$

Ce sont les transitions entre ces niveaux qu'on appellera le spectre hyperfin à champ magnétique nul, ΔE étant l'interaction entre le moment $\mathcal{M}_N$ et le champ dû au nuage électronique défini par L ; un calcul analogue à celui de l'interaction spin orbite montre que

$$\Delta E = 2 g_I \beta^2 \vec{L}.\vec{I} \langle r^{-3} \rangle$$

où $\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{q} \iiint \frac{dq}{r^3}$ est l'une des moyennes de charge calculée à partir de la fonction d'onde.

Nous ne développerons pas H_4 avant d'en voir l'effet sur les spectres de r.p.e.

3.1.2. Atome à plusieurs électrons soumis à un champ magnétique.

A $H_1 + H_2 + H_3 + H_4$, il s'ajoute, suivant un résultat bien connu H_{Zeeman} que nous appellerons H_5.

L'effet d'un champ magnétique uniforme est décrit en remplaçant le moment $\vec{p}_i$ d'un électron i par : $\vec{p}_i + (e/c)\vec{A}(\vec{r}_i)$ où - e est la charge de l'électron et où le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}(\vec{H}_0 \wedge \vec{r}_i)$ en r_i, correspond au champ H_0 qui en est dérivé.

Pour plusieurs électrons on aura une énergie cinétique :

$$\frac{1}{2m} \sum_i (\vec{p}_i + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_i))^2$$

et la contribution H_5 devient :

$$H_5 = \frac{e}{2m\,c}\vec{H}_0 \sum_i (\vec{r}_i \wedge \vec{p}_i) + \frac{e^2}{8m\,c^2} \sum_i (\vec{r}_i \wedge \vec{H}_0)^2$$

Dans le cas du couplage L-S, avec $\sum_i (\vec{r}_i \wedge \vec{p}_i) = \hbar\vec{L}$, et le magnéton de BOHR $\beta = \frac{e\hbar}{2m\,c}$,

$$H_5 = \beta\vec{H}_0.\vec{L} + \frac{e^2}{8m\,c^2} \sum_i (\vec{r}_i \wedge \vec{H}_0)^2$$

Pour des champs de quelques kilo-Gauss le deuxième terme dia-magnétique est petit (de l'ordre de 10^{-6} du premier). De plus on ne peut pas observer ce terme en résonance, sa contribution étant la même pour les deux niveaux entre lesquels on observe la résonance.

Aux moments magnétiques orbitaux $\vec{\mu}_{\ell i} = \beta\vec{\ell}_i$, on doit ajouter le moment magnétique dû au spin $\vec{\mu}_{si} = -g_s\beta\vec{s}$ avec $g_s = 2{,}0023$.

En prenant l'exemple du couplage L-S :

$$H_5 = \beta H_0 (\vec{L} + g_s\vec{S} - g_I\vec{I}) = g_J\,\beta\vec{H}_0.\vec{J} - g_I\beta\vec{I}.\vec{H}_0$$

Dans la suite g_J sera souvent écrit $\langle J \| \Lambda \| J \rangle$, forme sous laquelle il a été tabulé [7].

Pour l'atome libre et dans beaucoup de cas pour une matrice cristalline, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est un bon nombre quantique. A partir de l'égalité ci-dessus, on tire la valeur de g_J :

$$g_J = \frac{1}{2J(J+1)} \left[(g_S + 1)\, J(J+1) - (g_S - 1)\{L(L+1) - S(S+1)\} \right]$$

et, avec l'approximation $g_S = 2$ on retrouve l'expression bien connue

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Suivant l'ordre d'importance de H_2, H_3, H_4 et H_5 on distinguera les cas suivants :

a) $H_2 > H_3 > H_4 > H_5$, on est dans les cas des champs très faibles, et on calcule la perturbation de H_5 sur $H_1 + H_2 + H_3 + H_4$; elle lève la dégénérescence des niveaux de F donné en multiplets ($M_F = F, F-1, \ldots -F$). Ce cas intervient en pratique quand la séparation à champ nul est très grande.

Dans le cas des champs faibles la correction d'énergie au premier ordre s'écrira :

$$\Delta E = g\, m_F\, \beta\, H_0$$

avec : $$g = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}$$

et avec : $$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En pratique le terme en g_I est très petit, puisqu'il est de l'ordre de g_J / 1836. On peut en général le négliger.

b) $H_2 > H_3 > H_5 > H_4$

C'est le cas usuel des champs forts en r.p.e. On applique la perturbation H_5 à $H_1 + H_2 + H_3$ et ensuite seulement on applique la perturbation H_4, qui se traduit par des termes du type $A\vec{I}.\vec{J}$. C'est le cas de l'effet BACK-GOUDSMIT : la correction devient

$$\Delta E = (m_J\, g_J - m_I\, g_I)\, \beta H_0$$

sans tenir compte de H_4 et :

$$\Delta E = (m_J\, g_J - m_I\, g_I)\, B + A\, m_I\, m_J$$

en tenant compte de ce terme.

c) $H_2 > H_5 > H_3 > H_4$

C'est l'effet Paschen-Back. On n'y arrive pas en principe en r.p.e.

d) Champ intermédiaire -Nous nous limitons au cas situé entre a) et b)-.

Le problème n'est soluble que si I ou J = $\frac{1}{2}$. Dans tous les autres cas on est ramené à une résolution numérique.
$E(F, m_F)$ est alors donné par la formule de Breit-Rabi[3]. Comme nous ne rencontrons dans ce travail que des noyaux pour lesquels I diffère de $\frac{1}{2}$, seul le cas J = $\frac{1}{2}$ peut nous être utile.

Avec le paramètre $x = \frac{2(g_I + g_J)\beta H_0}{(2I + 1)A}$

[Avec la séparation en champ nul $\Delta W = A\frac{2I + 1}{2}$ des deux niveaux $F = I \pm \frac{1}{2}$, on aura :

$$x = (g_J + g_I)\frac{\beta H_0}{\Delta W}\ ]$$

$$E(F, m_F) - E_0 = -\frac{A}{4} - g_I m_F \beta H_0 \pm \frac{(2I + 1)A}{4}\sqrt{1 + \frac{4m_F}{2I + 1}x + x^2}$$

Le signe + correspond à $F = I + \frac{1}{2}$, et le signe - pour $F = I - \frac{1}{2}$; pour $x \gg 1$; pour $x \ll 1$ le signe est celui de m_J.

Ceci peut être illustré par la décomposition du niveau fondamental de l'atome libre de cuivre (Cu°) dans un champ magnétique, sur la figure 3.1.

L'état fondamental est $^2S_{1/2}$, J = S = $\frac{1}{2}$, I = $\frac{3}{2}$.

Des mesures des séparations hyperfines à champ nul ont été faites sur Cu° libre [4] et dans différentes matrices[57].

Pour Cu^{63} et Cu^{65}, la mesure de ces séparations a donné :

$$\Delta\nu_{(libre)}\ (Cu^{63})^\circ = 11\ 733{,}83 \pm 0{,}01\ MHz$$

$$\Delta\nu_{(libre)}\ (Cu^{65})^\circ = 12\ 568{,}81 \pm 0{,}01\ MHz$$

et : $g_J = 2{,}0025 \pm 0{,}0010 \simeq g_s$ pour l'ion libre

(alors que dans les halogénures alcalins $g_S - g_J \simeq + 10^{-3}$).

Des mesures analogues ont été faites sur Ag° et Au°.

$\Delta\nu_{(libre)}(Ag^{107})° = 1\ 712{,}56 \pm 0{,}04$ MHz ; $g_J = 2{,}00224 \pm 0{,}00020$

$\Delta\nu_{(libre)}(Ag^{109})° = 1\ 976{,}94 \pm 0{,}04$ MHz

$\Delta\nu_{(libre)}(Au^{197})° = 6\ 107{,}1 \pm 1{,}0$ MHz ; $g_J = 2{,}00412 \pm 0{,}00012$

$\Delta\nu(Ag°)$ et $\Delta\nu(Au°)$ [6] sont plus sensibles à l'entourage, dans des matrices, que $\Delta\nu(Cu°)$. Néanmoins, les différences ne sont jamais de plus de 20 % avec $\Delta\nu$(libre), et il est possible de prévoir les spectres observés, avec certitude, à partir des expressions données dans le paragraphe 3.1.3.
Ces $\Delta\nu$ sont très grands, et correspondent à une structure étalée sur plus de 4 kG pour Cu°, 2 kG pour Au° et 600 G pour Ag°.

3.1.3. Exemples d'exploitation de spectres [7]

En pratique, on considère les transitions permises dans l'approximation dipolaire magnétique, puisque ce sont celles-ci que l'on mesure avec la r.p.e. Rappelons tout d'abord que dans le cas des champs forts (effet Zeeman électronique très supérieur à l'interaction hyperfine électron-noyau), dans les cas de symétries courantes, les transitions intenses sont le plus souvent les transitions qui correspondent à une variation de ± 1 du nombre quantique magnétique de l'électron

$$\Delta M_J = \pm 1 \text{ (ou, éventuellement, } \Delta M_S = \pm 1)$$

et une invariance du nombre quantique magnétique nucléaire M_I :

$$\Delta M_I = 0$$

En parlant de l'hamiltonien de spin isotrope le plus simple

$$\mathcal{H}_S = g\beta\vec{H}_0.\vec{S} + A\vec{I}.\vec{S}$$

on cherche les valeurs d'expectation, pour une direction du champ magnétique externe donnée, par exemple $\vec{H} \parallel z$, et l'hamiltonien de spin deviendra :

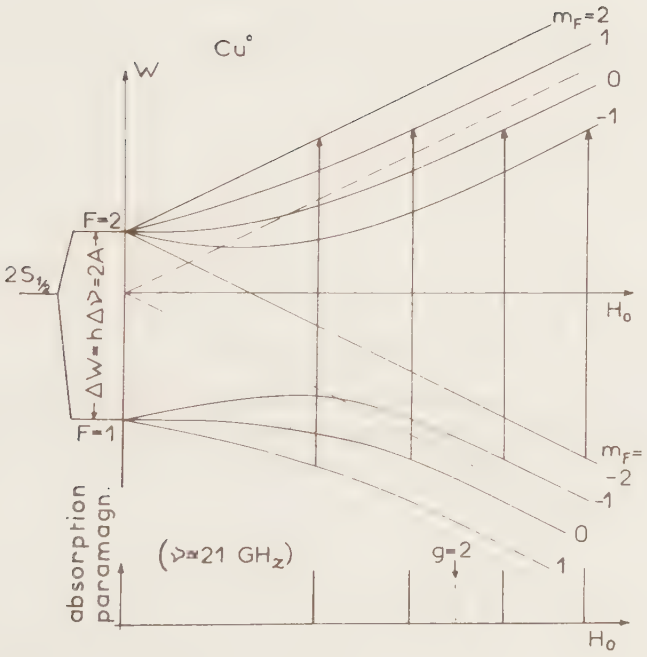


Figure 3.1. Décomposition du niveau fondamental de Cu° dans un champ magnétique (la position des raies de résonance paramagnétique est donnée pour ν = 21GHz, soit une longueur d'onde de 14 mm, pour ΔW correspondant à $\Delta\nu$ = 12,569 GHz)

$$\mathcal{H}_s = g\beta H_0 S_z + A I_z S_z \qquad \left[\text{où } M_I = I, I-1, \ldots, -I \right.$$
$$= g\beta H_0 M_S + A M_I M_S \qquad \left. \text{et } M_S = S, S-1, \ldots, -S \right.$$

$$\text{ou } \mathcal{H}_s = g\beta \left(H_0 + \frac{A M_I}{g\beta}\right) M_S$$

On voit que l'interaction hyperfine (ici isotrope) apparaît comme équivalente à un champ magnétique $\frac{AM_I}{g\beta}$ produit par le noyau sur le spin de l'électron.

Par exemple : pour Cu° (pour un champ très élevé : H>>10 kG) avec $S = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{3}{2}$, on a le diagramme de la fig. 3.1.

Les résonnances $\Delta M_S = \pm 1$, pour une fréquence $h\nu$, se présenteront pour les champs

$$H_{(1)_o} = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{3}{2}\frac{A}{g\beta}$$

$$H_{(2)_o} = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{1}{2}\frac{A}{g\beta}$$

$$H_{(3)_o} = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{1}{2}\frac{A}{g\beta}$$

$$H_{(4)_o} = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{3}{2}\frac{A}{g\beta}$$

Nous avons considéré ici un cas simple, pour lequel g = 2 (un électron célibataire 4S) et une interaction hyperfine isotrope, due à la présence d'un état S. A a alors la valeur simple

$$A = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta\beta_N |\psi_{(o)}|^2 \text{ (ou } \frac{8\pi}{3} g g_N \beta\beta_N \delta(r))$$

dans cette expression g est le facteur de LANDE magnétique (2, ici), g_N est le facteur nucléaire (égal au moment nucléaire généralement tabulé[7] divisé par I), β et β_N sont respectivement le magnéton de BOHR électronique et le magnéton nucléaire (en fait on peut prendre $\beta\beta_N = \frac{\beta^2}{1836}$).

Enfin la fonction $\delta(r)$ dans laquelle r est la distance électron-noyau, est définie par $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(r)\,dr = 1$, la fonction de DIRAC, où $\delta(r) = 0$ pour r différent de 0. Cette interaction existe donc seulement lorsqu'il y a une densité électronique $|\psi_{(o)}|^2$ non nulle au site du noyau, donc seulement pour les états S.

Pour cette raison on l'appelle interaction de contact. FERMI a montré que $\delta(r)$ peut être remplacé simplement par $|\psi_{(o)}|^2$. L'intérêt de cette formule vient de ce que, en remplaçant les constantes, on peut connaître $|\psi_{(o)}|^2$ avec des unités usuelles[8].

Avec : $A = 42{,}4\ g_N\ |\psi_{(o)}|^2$ en gauss

$|\psi_{(o)}|^2$ est alors obtenu en $\mathring{A}^{-3}$

On pourrait considérer un cas un peu plus compliqué pour lequel g est isotrope, mais la structure hyperfine, due simplement à une interaction dipolaire, est anisotrope.

L'expression correspondante de l'hamiltonien de spin sera

$$\mathcal{H}_s = g g_N \beta\beta_N \left[\frac{\vec{S}.\vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S}.\vec{r})(\vec{S}.\vec{r})}{r^3}\right]$$

qui a donc la forme d'une interaction dipôle-dipôle, avec H // z, et au premier ordre :

$$\mathcal{H}_s = g g_N \beta\beta_N \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right) I_z S_z$$

où les constantes ont la même valeur que plus haut, θ étant l'angle entre $\vec{r}$ et $\vec{H}$.

Pour connaître la valeur du champ magnétique équivalent sur l'électron on doit prendre la moyenne de la fonction $\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)$ sur la fonction d'onde électronique, valeur qu'on écrit :

$$\langle r^{-3} \rangle$$

Par exemple : pour une fonction électronique p[8] :

$$H_{\text{équivalent}} = 5{,}05\ g_N \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right\rangle I_z \quad \text{en gauss}$$

Si g est isotrope, sa valeur est connue immédiatement ; en effet :

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} \quad \text{à la résonance et} \quad g = \frac{h\nu}{H_0\beta} \ *$$

*Remarque : Nous avons vu plus haut que si A est différent de 0, dans le cas des champs forts, H_0 sera le centre du spectre complet. Lorsqu'on ne se trouve plus dans les conditions des champs forts, les composantes hyperfines ne sont pas équidistantes. H_0, ainsi défini, n'est pas le centre du spectre complet, et, comme dit plus haut, on est obligé de calculer g par les formules de BREIT-RABI, qui, inconvénient majeur, ne sont solubles analytiquement que si I ou J est inférieur ou égal à 1/2. On a les mêmes difficultés lorsqu'on a un moment quadrupolaire élevé.

Dans un cristal (dans un champ coulombien de symétrie non sphérique), on se trouve en général dans des cas plus compliqués et l'hamiltonien de spin devient plus complexe ; g peut être anisotrope.

Il s'ajoute également des termes d'interaction spin-spin pour $S > \frac{1}{2}$. Pour $S = \frac{1}{2}$, ces termes sont nuls, mais g peut être anisotrope. Dans ce dernier cas, g sera un tenseur, et :

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}.\vec{S} + A\vec{I}.\vec{S}$$

s'écrira :

$$\mathcal{H} = g_x\beta H_x S_x + g_y\beta H_y S_y + g_z\beta H_z S_z$$

Suivant les directions x, y, z // H_0, on observera les facteurs de LANDE g_x, g_y, g_z ; suivant une direction définie par rapport aux axes x, y, z par les cosinus directeurs l, m, n, on aura un facteur de LANDE g avec :

$$g^2 = g_x^2\, l^2 + g_y^2\, m^2 + g_z^2\, n^2$$

Le problème expérimental se ramène à trouver les directions principales du tenseur g et les valeurs g_x, g_y, g_z sur ces axes principaux. Pour ceci, on fait varier l'angle entre H_0 et les axes du cristal.

Pour exploiter cette donnée on doit considérer le fait que, en l'absence de perturbation extérieure (pression uniaxe, par exemple) diminuant la symétrie, on doit tenir compte de tous les axes équivalents.

Nous admettons par exemple, que l'on ait dans un réseau cubique un centre dont l'axe est (100) : dans ce cas, on aura un $g_{||}$ (g_z) pour H // (100) et $g_{\perp}$ (g_x et g_y) pour toutes les directions perpendiculaires à (100), par exemple (010) ou (001).

Le plus simple est d'effectuer une rotation autour d'un axe linaire $(0\bar{1}1)$, perpendiculaire au champ extérieur H_0. On aura successivement tous les axes de symétrie du cube parallèles à H_0, (100), (111) et (011) (figure 3.2.).

En admettant que nous ayons des centres répartis sur toutes les directions équivalentes à 100 (010, 001), nous aurons deux signaux à $g_{||}$ et $g_{\perp}$ pour H // (100), un pour H // (111), et à

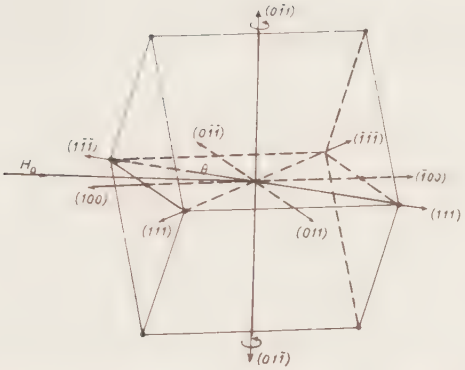


Figure 3.2. Axes du cube (dans la suite,on écrira (110) ou (011) pour tous les axes binaires, (111) pour tous les axes ternaires, et (100)pour tous les axes quaternaires équivalents).

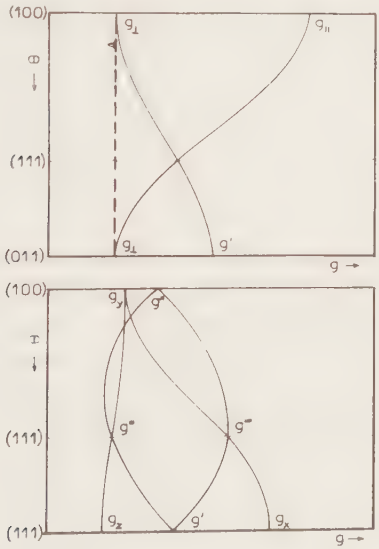


Figure 3.3. g effectifs obtenus en tournant autour de l'axe $(0\bar{1}1) \perp H_0$;

a)cas d'un spectre pour lequel un axe est parallèle à un axe quaternaire.

b)cas d'un spectre pour lequel les axes sont parallèles à deux axes binaires perpendiculaires, et à un axe quaternaire (cas de $Cu_2O : Co^{++}$).

nouveau deux pour H // (011), et on aura une variation présentée sur la figure 3.3.a.

Un exemple plus compliqué est fourni par un centre pour lequel : x // 110
y // 100
et z // 110

Les valeurs de g', g", g'", g"" (cf. Fig. 3.3.b) se déduisent simplement des g_x g_y g_z et permettent de vérifier la justesse d'un tel modèle. C'est ce que nous ferons pour Cu_2O.

En présence de raies multiples de structure hyperfine, une telle décomposition n'est pas toujours évidente, et, en général, il faut étudier toute la variation angulaire. Il est souvent malaisé de distinguer ce qui est dû à un spectre dans lequel on a une anisotropie de g ou une valeur non nulle des termes d'interaction spin-spin D S_z^2 et $E(S_x^2 - S_y^2)$ lorsque ces termes sont petits. Par contre une structure hyperfine se distingue plus facilement par le fait que l'écart entre les composantes varie peu ou de manière monotone, et que les composantes ont une intensité comparable. Lorsqu'on est en présence d'une structure fine due aux interactions spin-spin, on a un spectre qui peut devenir symétrique suivant certaines directions, mais dont les composantes ne sont en général pas équidistantes ni de même intensité. Lorsque cette structure fine devient très grande, correspondant à des D de l'ordre de la fréquence à laquelle on travaille, les spectres deviennent à nouveau compliqués. On doit alors se représenter un spectre étalé autour du centre H_0 (correspondant à $g = \frac{h\nu}{H_0\beta}$) sur l'axe des H entre $-\infty$ et $+\infty$. Comme on ne peut distinguer expérimentalement dans une expérience de r.p.e. classique (avec une cavité résonante) entre $+H_0$ et $-H_0$, il faut superposer la partie du spectre $-\infty < H < 0$ et la partie $+\infty > H > 0$. Il est plus simple de faire les expériences à deux fréquences si on en a les moyens. L'écart entre les H_x, H_y, H_z correspondant à g_x, g_y, g_z est proportionnel à la fréquence, alors que l'étendue d'une structure fine ou hyperfine varie peu avec la fréquence de travail.

3.2. EFFET ZEEMANN SUR L'ETAT FONDAMENTAL D'UN ION, PLACE DANS UNE MATRICE CRISTALLINE, DANS L'APPROXIMATION DU COUPLAGE L-S.

L'état fondamental, comme dit plus haut, correspond en général à la règle de HUND, (sauf mention expresse, nous sommes toujours dans ce cas dans la suite). La solution de l'équation de SCHRÖDINGER conduit alors à un ψ qui est un seul déterminant de Slater, dans lequel les électrons (l_i, s_i) ont les nombres quantiques magnétiques M_{il} et M_{is} maxima compatibles avec la règle d'exclusion de PAULI, ce qui simplifie beaucoup les calculs. Beaucoup de paramètres ont été tabulés pour ces états.

3.2.1. Le champ cristallin

Dès 1929 BETHE[9] et VAN VLECK[10] ont fait remarquer que les propriétés paramagnétiques des ions devaient dépendre fortement des interactions électrostatiques avec les voisins dans le cristal. C'est ce modèle des électrons de l'ion paramagnétique placés dans un potentiel électrostatique du aux voisins qui est la base de la théorie du champ cristallin.

D'après la valeur de ce potentiel du champ cristallin, on distingue plusieurs cas.

L'énergie due au champ cristallin est toujours inférieure à la séparation entre deux configurations électroniques, et en général (en particulier dans le cas de ce travail) inférieure à la séparation entre deux termes spectroscopiques d'une même configuration (avant l'introduction de l'interaction spin-orbite) Il reste à distinguer entre les cas pour lesquels l'énergie du champ cristallin est inférieure, comparable ou supérieure à l'énergie du couplage spin-orbite. On parlera des champs faibles, champs moyens et champs forts, les seconds étant les plus complexes. C'est essentiellement pour les éléments de transition que nous nous retrouvons dans le cas des champs moyens ou forts.

Dans le cas des couplages jj et L-S, l'interaction spin-orbite est respectivement supérieure et inférieure à la séparation entre deux termes issus d'une même configuration. De fait, ce n'est que pour des atomes très lourds que l'on se rapproche d'un

couplage jj. En pratique, dans notre cas, pour tous les ions le couplage L-S constitue une bonne approximation.

Il faut remarquer que dans le cas d'"atomes" excitoniques, il n'en est pas de même : tous les termes de l'hamiltonien sont inférieurs à la séparation spin-orbite, et on se place dans le cas d'un couplage jj.

En principe, pour obtenir des données quantitatives sur les propriétés de r.p.e. d'un ion paramagnétique dans un cristal, il faut calculer :

1) Les fonctions d'onde du niveau fondamental (L, S) de l'ion libre ;
2) Le champ cristallin à partir de la structure du cristal ;
3) Les éléments de matrice du champ cristallin entre les différents états de l'ion libre ;
4) Les valeurs et vecteurs propres de la matrice précédente ;
5) Les valeurs des différences observables à partir des vecteurs propres, les fonctions d'onde solutions du problème.

La plupart des propriétés étant déjà déterminées par la seule symétrie du champ cristallin, la solution de 1) et 2) peut se limiter aux résultats obtenus par la théorie des groupes. Il reste évidemment toujours un paramètre ajustable qui correspond à la valeur du potentiel cristallin. Malheureusement ce dernier est très difficile à calculer à partir des premiers principes.

3.2.2. Le champ cristallin cubique.

3.2.2.1. Considérations de symétrie

1. Symétrie cubique

La théorie des groupes permet de connaître rapidement de quelle manière est levée la dégénerescence d'un niveau donné (caractérisé par son nombre quantique orbital l) dans une symétrie cubique[11].

$l = 0$: il n'y a aucune séparation. La fonction d'onde d'un état s a une symétrie sphérique et correspond à la représentation Γ_1

$l = 1$: les fonctions d'onde $p_x p_y p_z$ sont dégénérées et correspondent à la représentation Γ_4 dans O_h (Γ_5 dans T_d)

$l = 2$: les fonctions d'onde d sont séparées en deux groupes : la représentation Γ_3 ($d_{3z^2 - r^2}$ et $d_{x^2 - y^2}$) et la représentation Γ_5 (d_{xy}, d_{yz} et d_{zx})

Nous n'avons pas à considérer $l > 2$.

Lorsqu'on considère un élément de matrice :

$$\langle \psi_i \mid V_k \mid \psi_i \rangle, \quad \text{(avec } V_k \text{ correspondant à } \Gamma_4)$$

pour des ψ_i correspondant à une représentation donnée (d'ordre 3 par exemple : Γ_4 ou Γ_5), celui-ci n'est pas nul si le produit des représentations $\Gamma_{\psi_i} \times \Gamma_{\psi_i}$ contient la représentation Γ_{V_k} (par exemple : $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ contient 1 fois Γ_4). Si la représentation correspondant aux moments angulaires L (Γ_4) n'est contenue qu'une fois, il est commode d'introduire le moment angulaire fictif $\tilde{l}$. Si la représentation Γ_{ψ_i} est d'ordre n, $n = 2\tilde{l} + 1$: dans cette représentation les éléments de matrices du moment fictif sont proportionnels aux éléments de matrice ci-dessus, avec une constante de proportionnalité, généralement appelée α et tabulée pour la plupart des cas pratiques.

Lorsque $\Gamma_{\psi_i} \times \Gamma_{\psi_i}$ ne contient pas Γ_4 ; l'état correspondant à Γ_{ψ_i} n'est pas magnétique : c'est le cas de Γ_3. On retrouvera ce cas pour Cu^{++} avec six proches voisins placés sur un octaèdre.

Les groupes cubiques que nous avons à considérer seront :

- T_d, le groupe tétraédrique correspondant à 4 proches voisins,
- O_h, le groupe correspondant à tous les éléments de symétrie du cube, dans le cas de 6 proches voisins aux sommets d'un octaèdre, ou 8 proches voisins aux sommets d'un cube.

2. Paramètres du champ cristallin.

L'énergie potentielle électrostatique V du champ cristallin a la symétrie de l'entourage de l'ion, et satisfait à l'équation de LAPLACE $\Delta V = 0$.

Les solutions peuvent être exprimées sous forme d'une somme d'harmoniques sphériques $Y_k^q(\theta, \varphi)$:

$$V = \Sigma V_k^q = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{k} B_k^q \, r^k \, Y_k^q(\theta, \varphi)$$

avec la convention de signe $Y_k^q = (-1)^q \, Y_k^{-q}$

V étant réel, $B_k^q = (-1)^q \, B_k^{-q}$; d'autre part lorsqu'il y a un centre d'inversion, on n'a que des termes en k pair. Des règles analogues pour d'autres éléments de symétrie simplifient considérablement l'expression de V.

Finalement pour un élément de matrice à un électron :

$$\sum_{kq} \langle \ell, m_\ell, m_s | V_k^q | \ell, m_\ell', m_s' \rangle = \sum_k \langle r^k \rangle \sum_q B_k^q \langle \ell, m_\ell | Y_k^q | \ell, m_\ell' \rangle \times \delta(m_s, m_s')$$

où $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty |f_e(r)|^2 \, r^k \, r^2 \, dr$, où $f_e(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde dans l'approximation de HARTREE-FOCK.

Cet élément de matrice est nul, sauf si :

$$k \leqslant 21 \quad \text{et} \quad m_l = q + m'_l$$

Dans la symétrie cubique V doit varier comme la représentation Γ_1. On trouve pour un axe polaire quaternaire, les expressions normalisées pour V_4 et V_6.

$$V_4 = b_4 r^4 \left\{ \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{24}} \, Y_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{24}} \, (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\}$$

$$V_6 = b_6 r^6 \left\{ \frac{2}{\sqrt{32}} \, Y_6^0 - \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{32}} \, (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right\}$$

Généralement on peut développer différemment V en polynomes homogènes :

$$V = \sum_{k,\, q>0} A_k^q \, P_k^q (x, y, z)$$

Pour un champ cubique $V = A_4 P_4 + A_6 P_6$

avec :

$$P_4 = P^o_4 + 5P^4_4 = 20(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4)$$

$$P_6 = P^o_6 - 21P^4_6 = -14.16\{x^6 + y^6 + z^6 + \frac{15}{4}(x^4y^2 + y^4x^2 + x^4z^2 + z^4x^2 + y^4z^2 + z^4y^2) - \frac{15}{4} r^6\}$$

et
$$\begin{cases} A_4 = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \dfrac{3}{16} \sqrt{\dfrac{7}{6}}\, b_4 \\ A_6 = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \dfrac{\sqrt{13}}{64}\, b_6 \end{cases}$$

Pour un électron de charge $-e$ situé au centre d'un octaèdre au sommet duquel se trouvent les six proches voisins de charge Ze

$$\begin{cases} A_4(\text{oct}) = \dfrac{7}{16} \dfrac{Ze^2}{R^5} \\ A_6(\text{oct}) = \dfrac{3}{64} \dfrac{Ze^2}{R^7} \end{cases}$$

Avec R : distance des charges Ze au centre de l'octaèdre.

Pour huit proches voisins aux sommets d'un cube :

$$\begin{cases} A_4(\text{cub.}) = -\dfrac{7}{18} \dfrac{Ze^2}{R^5} \\ A_6(\text{cub.}) = \dfrac{1}{9} \dfrac{Ze^2}{R^7} \end{cases}$$

Pour quatre proches voisins aux sommets d'un tétraèdre :

$$\begin{cases} A_4(\text{tét.}) = \dfrac{1}{2} A_4(\text{cub}) \\ A_6(\text{tét.}) = \dfrac{1}{2} A_6(\text{cub}) \end{cases}$$

Pour un l donné, les termes du champ cristallin contenant des Y_k^q de k impair ont des éléments de matrice nuls.

Le développement $V = \sum_{k,\, q>o} A_k^q P_k^q(x, y, z)$ est plus simple à utiliser en pratique, du fait que les polynomes $P_k^q(x, y, z)$ les plus utiles ont été tabulés sous forme d'opérateurs tensoriels équivalents, en $\vec{L}$: $O_k^q(\vec{L})$.

Pour le calcul d'un élément de matrice dans la représentation $|L\ M_L>$:

$$<L,\ M_L|\sum_i P_k^q(\vec{r}_i)|L,\ M'_L> = a_k <r^k><L,\ M_L|O_k^q(\vec{L})|L,\ M'_L>$$

la sommation sur i à gauche se faisant sur tous les électrons, cette égalité définit les a_k. Ceux-ci et les éléments de matrice à droite de l'égalité ont été tabulés pour tous les cas utiles en pratique[12]. Pour cette raison dans la suite a_2, a_4, a_6 apparaîtront sous les dénominations : $<L||\alpha||L>$, $<L||\beta||L>$ et $<L||\gamma||L>$.
Pour un seul électron, l remplace L dans ces symboles ; il est remplacé par J dans une représentation $|J_1\ M_J>$, et on remplace simplement $\vec{L}$ par $\vec{J}$ dans les opérateurs équivalents.

Lorsqu'on doit évaluer les termes non diagonaux du champ cristallin, on retrouvera de même des constantes de proportionnalité $<J+1||\alpha, \beta, \gamma||J>$, également tabulés à partir des problèmes déjà résolus[12].

3.2.3. Interaction électronique avec le champ externe et interaction spin-spin.

3.2.3.1. Effet Zeeman

Avec $\vec{L} + 2\vec{S} = <J||\Lambda||J>\vec{J}$, on a défini plus haut $<J||\Lambda||J>$.
Dans un champ cristallin, on peut avoir des éléments de matrice non nuls entre des niveaux $|JM>$ et $|J'M'>$ pour lesquels $|J - J'| = 1$, et :

$$<J+1,\ J_z|\ L_z + 2S_z|J,\ J_z> = <J+1||\Lambda||J>\ \{(J+1)^2 - J_z^2\}^{1/2}$$

$$\langle J+1, J_z \pm 1 | L_x + 2S_x | J, J_z \rangle = \mp \langle J+1 \| \Lambda \| J \rangle \frac{1}{2} \{(J \pm J_z + 1)(J \mp J_z + 2)\}^{1/2}$$

Ici, à nouveau, les valeurs de $\langle J+1 \| \Lambda \| J \rangle$ ont été tabulées.

3.2.3.2. Interaction spin-spin.

L'interaction entre deux électrons 1 et 2 en r_1 et r_2 peut être écrite sous la forme :

$$\mathcal{H}_{ss} = 4\beta^2 \left\{ \frac{\vec{S}_1 . \vec{S}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{S}_1 . \vec{r}_{12})(\vec{S}_2 . \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right\} - \frac{32\pi\beta^2}{3} (\vec{S}_1 . \vec{S}_2) \delta(\vec{r}_{12})$$

dont le dernier terme s'annule pour un état fondamental de Hund, et la partie qui nous intéresse peut être écrite sous la forme :

$$W_{ss} = -\rho \{(\vec{L}.\vec{S})^2 + \frac{1}{2}(\vec{L}.\vec{S}) - \frac{1}{3}L(L+1)S(S+1)\}$$

La constante ρ peut être calculée à condition de connaître avec précision les parties angulaires des fonctions d'onde.

3.2.4. Structure hyperfine.

La structure hyperfine est due au couplage des électrons avec les moments électriques et magnétiques du noyau.

L'interaction avec le moment électrique des noyaux correspond à une interaction quadrupolaire H_4'. Elle est difficile à séparer expérimentalement des effets du second ordre pour différentes interactions, et la comparaison avec les valeurs calculées doit être prudente.

L'interaction magnétique hyperfine provient essentiellement de trois termes

$$H_4'' = 2\beta g_N \hbar \vec{I} \left\{ \frac{\vec{L}}{r^3} - \frac{\vec{S}}{r^3} + 3\frac{\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \vec{S}\ \delta(\vec{r}) \right\} = 2\beta g_N \hbar (\vec{N}.\vec{I})$$

Ceci correspond à l'interaction d'un moment nucléaire $-g_N \hbar \vec{I}$ avec le champ local au site du noyau $\vec{H}_e = -2\beta\langle r^{-3}\rangle \vec{N}$ pour un état électronique ψ_e.

Le terme en $\vec{I}.\vec{I}$ est l'interaction entre le moment orbital et le noyau, le terme $\frac{8\pi}{3} \beta g_N \hbar \vec{I}\vec{S}\ \delta(\vec{r})$ est le terme de contact de Fermi[13] (avec $\delta(r) = |\psi_e(o)|^2$), le reste correspondant à une interaction entre les deux dipoles magnétiques, correspondant aux spins nucléaire et électronique.

Dans l'approximation du couplage L-S, et pour un état de Hund, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$W_n = 2\beta g_N \hbar \langle r^{-3}\rangle \left[(\vec{L}.\vec{I}) + \{\xi L(L+1) - \kappa\}(\vec{S}.\vec{I}) - \frac{3}{2}\xi\{(\vec{L}.\vec{S})(\vec{L}.\vec{I}) + (\vec{L}.\vec{I})(\vec{L}.\vec{S})\}\right] - \langle L||\alpha||L\rangle \frac{e^2Q}{2I(2I-1)} \langle r^{-3}\rangle \{3(\vec{L}.\vec{I})^2 + \frac{3}{2}(\vec{L}.\vec{I}) - L(L+1)I(I+1)\}$$

pour L différent de 0. Il y manque par conséquent le terme de contact.

$\langle L||\alpha||L\rangle$ et $\langle r^{-3}\rangle$ ont déjà été définis plus haut, et ξ est une fonction de l, L, S, tabulée pour les états de HUND.

Les éléments de matrice diagonaux peuvent être calculés à l'aide des relations :

$$(\vec{L}.\vec{J}) = \frac{1}{2}\{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)\}$$

$$(\vec{S}.\vec{J}) = \frac{1}{2}\{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\}$$

$$\text{et } (\vec{L}.\vec{S}) = \frac{1}{2}\{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}$$

Les éléments non diagonaux sont reliés à ceux de $\vec{L} + 2\vec{S}$ et

$$\langle J+1, M'|\vec{N}|J, M\rangle = \frac{\langle J+1||N||J\rangle}{\langle J+1||\Lambda||J\rangle} \langle J+1, M'|\vec{L} + 2\vec{S}|J, M\rangle$$

d'où : $\langle J+1, J_z | N_z | J, J_z \rangle = \langle J+1 || N || J \rangle \{(J+1)^2 - J_z^2\}^{1/2}$

et : $\langle J+1, J_z \pm 1 | N_z | J, J_z \rangle = \mp \langle J+1 || N || J \rangle$

$$\times \frac{1}{2}\{(J \pm J_z + 1)(J \pm J_z + 2)\}^{1/2}$$

Dans cette définition correspondant aux tables, N ne contient pas le terme de contact. Les valeurs de

$$\langle J || N || J \rangle = \frac{1}{J(J+1)}\{(\vec{L}.\vec{J}) + \xi L(L+1)(\vec{S}.\vec{J}) - 3\xi(\vec{L}.\vec{J})(\vec{L}.\vec{S})\}$$

où $\langle J || N || J \rangle$ est défini par $\frac{(\vec{N}.\vec{J})\vec{J}}{J(J+1)} = \langle J || N || J \rangle \vec{J}$, sont également données[12].

Le terme en κ[14][15][16] correspond à une interaction de contact existant même pour des électrons dont l est différent de 0. Elle a été interprétée comme l'effet de mélange avec des configurations d'états excités comportant des électrons s et la polarisation des couches s internes par les électrons de valence. Ce paramètre est souvent remplacé par χ, relié à κ par :

$$\kappa \langle r^{-3} \rangle = -\frac{2}{3}\chi$$

(χ est alors une grandeur variant peu suivant l'entourage d'un ion).

3.3. ELEMENTS DE TRANSITION 3d (groupe du fer) DANS UN CHAMP CRISTALLIN INTERMEDIAIRE.

Nous étudierons dans la suite le cas des éléments de transition dans des champs moyens essentiellement cubiques, avec éventuellement une distorsion suivant (100) ou (111).

Dans ce cas on commence à négliger l'interaction spin-orbite, et on considère l'effet du champ cristallin sur une configuration et un terme L. Ensuite, si pour une symétrie cubique il suffit de considérer la perturbation de l'interaction spin-orbite, on est obligé en général de considérer la partie non cubique du champ et l'interaction spin-orbite simultanément lorsqu'il y a une distorsion.

Dans le groupe 3d, les états fondamentaux sont de type S, D et F. Le singulet orbital S n'est pas séparé par un champ cubique. Le terme D est séparé en un doublet Γ_3 et un triplet Γ_5. Le terme F est séparé en un singulet Γ_2, et deux triplets Γ_4 et Γ_5.

A partir du centre de gravité (niveau D initial) on a les déplacements :

état D(L = 2) $\begin{cases} W(\Gamma_3) = 72\beta A_4 \langle r^4 \rangle \\ W(\Gamma_5) = -48\beta A_4 \langle r^4 \rangle \end{cases}$ (en écrivant $\beta = \langle 1 \| \beta \| 1 \rangle$)

et :

état F(L = 3) $\begin{cases} W(\Gamma_2) = -720\ \beta A_4 \langle r^4 \rangle \\ W(\Gamma_5) = -120\ \beta A_4 \langle r^4 \rangle \\ W(\Gamma_4) = 360\ \beta A_4 \langle r^4 \rangle \end{cases}$

Avec les signes de A_4, on a pour les configurations d^n, les états fondamentaux suivants :

- avec six proches voisins (coordinance octaédrique) :

$$\begin{cases} d^1\ d^2\ d^3\ d^4\ d^5\ d^6\ d^7\ d^8\ d^9 \\ \Gamma_5\ \Gamma_4\ \Gamma_2\ \Gamma_3\ \Gamma_1\ \Gamma_5\ \Gamma_4\ \Gamma_2\ \Gamma_3 \end{cases}$$

- avec quatre ou huit proches voisins (coordinance tétraédrique et cubique) :

$$\begin{cases} d^1\ d^2\ d^3\ d^4\ d^5\ d^6\ d^7\ d^8\ d^9 \\ \Gamma_3\ \Gamma_2\ \Gamma_4\ \Gamma_5\ \Gamma_1\ \Gamma_3\ \Gamma_2\ \Gamma_4\ \Gamma_5 \end{cases}$$

Lorsqu'il y a distorsion on peut avoir une levée de dégénérescence d'un multiplet, ce que nous allons examiner pour Cu^{++} (d^9) et Fe^{3+} (d^5). Dans ce cas nous pouvons même avoir des niveaux paramagnétiques à partir de Γ_3 (Cu^{++} dans un entourage octaédrique).

3.3.1. Cu^{++} dans un champ octaédrique et tétraédrique.

3.3.1.1. Cu^{++} dans un champ octaédrique (7) (17-22).

Le niveau fondamental pour d^9 correspond à un état Γ_3, doublet non magnétique.

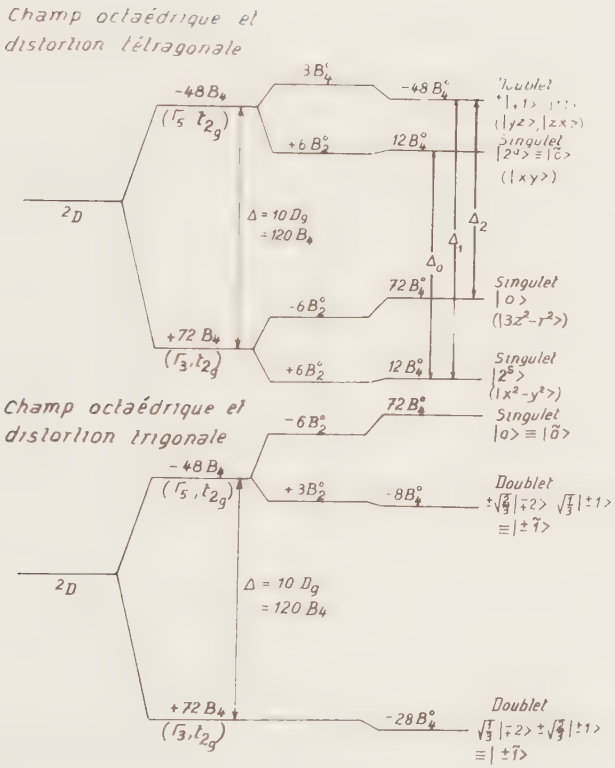


Figure 3.4. Séparation d'un terme $^2D(d^9)$ par un champ cristallin octaédrique avec:

a)une distorsion tétragonale.

b)une distorsion trigonale.

On a séparé l'effet des différents termes du potentiel.

3.3.1.1.1. Distorsion tétragonale (fig. 3.4a)

3.3.1.1.1.1. L'expression du potentiel du champ cristallin se réduit à :

$$\mathcal{H} = B_4 \{O_4^\circ + 5O_4^4\} + B_2^\circ O_2^\circ + B_4^\circ O_4^\circ$$

Le premier terme $B_4\{\}$ correspond au champ cubique. C'est à lui qu'est due la séparation entre Γ_3 et Γ_5, 10 Dq. On a 10 Dq = 120 B_4. Γ_3 et Γ_5 sont, respectivement, un doublet et un triplet. Ils peuvent être décrits avec les L, J fictifs, notés $\tilde{L}$, $\tilde{J}$. Ceci permet par exemple de décrire un triplet comme un état p, à condition de remplacer les valeurs d'expectation du moment orbital $\langle|L|\rangle$ par $\alpha\langle|\tilde{L}|\rangle$. Les α ont été définis au paragraphe 3.2.2. Ils sont tabulés pour la plupart des cas.

Lorsqu'on superpose un champ axial, on a une levée de dégénérescence. Nous donnons dans la figure la séparation des niveaux pour $\frac{B_4^\circ}{B_2^\circ} > 0$: dans ce cas le signe de B_2° nous donnera le niveau fondamental : $|0\rangle$ ou $|2^S\rangle$; $B_4<0$ pour une configuration d^9. Dans ce cas, la symétrie du tenseur des g est axiale.
On pourra décrire ce tenseur par l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} \mathbf{S}_z I_z$$

$$+ A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P_{\parallel} (I_z^2 - \tfrac{1}{3} I(I+1))$$

En tenant compte des éléments non diagonaux, il s'introduit l'effet du couplage spin-orbite ($\lambda \vec{L}.\vec{S}$). On s'arrête au développement au premier ordre en $\frac{\lambda}{\Delta}$ pour calculer les paramètres. Ce couplage a pour conséquence de modifier les fonctions d'onde qui seront symbolisées par $|\tilde{+}\rangle$ et $|\tilde{-}\rangle$.

3.3.1.1.1.2. Cas de l'état fondamental $|2^S\rangle$ (partie angulaire de la fonction d'onde d'ordre 0 $\propto (x^2 - y^2)$)

$$|\tilde{+}\rangle = |2^S, +\rangle - \frac{\lambda}{\Delta_0} |2^a, +\rangle - \frac{\lambda}{\sqrt{2}\Delta_1} |-1, -\rangle$$

$$|\tilde{-}\rangle = |2^S, -\rangle - \frac{\lambda}{\Delta_0} |2^a, -\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{2}\Delta_1} |+1, +\rangle$$

$$g_{||} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0}$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_1}$$

$$A_{||} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3}\rangle \{-\kappa - \frac{4}{7} - \frac{6}{7}\frac{\lambda}{\Delta_1} - \frac{8\lambda}{\Delta_0}\}$$

$$A_{\perp} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3}\rangle \{-\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11}{7}\frac{\lambda}{\Delta_1}\}$$

$$P_{||} = -\frac{3e^2Q}{7I(2I-1)} \langle r^{-3}\rangle$$

3.3.1.1.1.3. Cas de l'état fondamental $|0\rangle$ (partie angulaire $(3z^2 - r^2)$)

$$|\tilde{+}\rangle = |0, +\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{\lambda}{\Delta_2}|+1, -\rangle$$

$$|\tilde{-}\rangle = |0, -\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{\lambda}{\Delta_2}|-1, +\rangle$$

$$g_{||} = 2$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{6\lambda}{\Delta_2}$$

$$A_{||} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3}\rangle \{-\kappa + \frac{4}{7} + \frac{6\lambda}{7\Delta_2}\}$$

$$A_{\perp} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3}\rangle \{-\kappa - \frac{2}{7} - \frac{45\lambda}{7\Delta_2}\}$$

$$P_{||} = +\frac{3e^2Q}{7I(2I-1)} \langle r^{-3}\rangle$$

Avec λ de l'ordre de - 600 à - 800 cm^{-1} dans les cristaux, selon le degré de covalence (voir ci-dessous), Δ de l'ordre de 10 000 cm^{-1} (correspondant à la bande d'absorption de sels cuivriques hydratés), on a en moyenne $\frac{\lambda}{\Delta} \simeq 7.10^{-2}$. Ceci nous mène, pour un état $|2^S\rangle$, typiquement à $g_{||} \simeq 2{,}56$ et $g_{\perp} \simeq 2{,}14$; pour un état $|0\rangle$, $g_{||} \simeq 2$ et $g_{\perp} \simeq 2{,}42$. Expérimentalement, pour les ions Cu^{++} hydratés, $g_{||} > 2$, et ceci suffit pour attribuer le spectre au niveau $|2^S\rangle (|x^2 - y^2\rangle)$.

Connaissant les valeurs expérimentales de $g_{||}$, $g_{\perp}$ on peut calculer λ, Δ étant connu par des mesures d'absorption optique. Dans un

cristal la valeur de λ est inférieure à la valeur pour l'ion libre ($- 830\ cm^{-1}$ pour Cu^{++}).

Sa valeur expérimentale, introduite dans $A_{||}$ et $A_{\perp}$ permet de résoudre un système à deux inconnues, $\langle r^{-3} \rangle$ et κ.
$\langle r^{-3} \rangle$ est estimé à 7,5 unités atomiques pour l'ion libre, et le fait que l'on ait trouvé un peu moins dans une matrice peut encore être attribué au degré de covalence.
κ est de l'ordre de 0,3 pour la plupart des matrices, et diminue lorsque le degré de covalence augmente. Avec cette valeur de κ, $A_{\perp}$ devient très petit, comparé à $A_{||}$ [17] [23] [24].

3.3.1.1.2. Distorsion trigonale (fig. 3.4b)

La distorsion trigonale introduit les mêmes opérateurs.
Lorsqu'on prend (1 1 1) comme axe polaire on introduit les opérateurs de q impair pour le champ cubique :
et, pour L = 2

$$\mathcal{H} = - \frac{2}{3} B_4 \{O_4^0 + 20\sqrt{2}\ O_4^3\} + B_2^0\ O_2^0 + B_4^0\ O_4^0$$

Là encore, B_4 est négatif pour la configuration d^9.

Γ_3 est un niveau qui n'est pas magnétique dans un champ cubique. Dans un champ trigonal Γ_3 reste dégénéré et non magnétique. Il suffit d'une faible contrainte tétragonale pour revenir au cas précédent. Au cas où il n'y aurait pas de contrainte, le système a tendance à se déformer de manière à lever la dégénérescence. Selon les cas on observera un effet JAHN-TELLER dynamique ou statique (cf. Chap. 3.5.). Le dernier correspond à une déformation statique et on retrouve les mêmes valeurs de $g_{||}$ et $g_{\perp}$ que pour une déformation tétragonale.

Dans le cas de l'effet JAHN-TELLER dynamique g est isotrope, la fréquence de vibration du réseau ($\simeq 10^{13}$ Hz) étant très supérieure à la fréquence de mesure (de l'ordre de 10^{10} Hz) on observe la moyenne :

$$g = \frac{1}{3}(g_{||} + 2g_{\perp}) \qquad \{et\ A = \frac{1}{3}(A_{||} + 2A_{\perp})\}$$

Les valeurs de g et A sont également obtenues en faisant la moyenne des valeurs pour des déformations de signes opposés.

$$g = \frac{1}{2}g|x^2 - y^2> + \frac{1}{2}g|3z^2 - r^2> \qquad A = \frac{1}{2}A|x^2 - y^2> + \frac{1}{2}A|3z^2 - r^2>$$

De fait, on ne se trouve pas toujours dans les cas extrêmes, et les valeurs de g ci-dessus ne sont qu'un cas particulier.(25-30)

3.3.1.2. Cu^{++} dans un entourage tétraédrique.

Lorsque Cu^{++} est dans un entourage tétraédrique, les niveaux Γ_3 et Γ_5 sont inversés, et le niveau fondamental est un triplet magnétique. En effet $\Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ contient Γ_4.

Lorsqu'il y a une distorsion trigonale ou tétragonale, le niveau fondamental correspond au singulet ($|\tilde{0}>$) quel que soit le signe de la distorsion (indiqué par : $+ C_{3v}$ ou $- C_{3v}$).

3.3.1.2.1. Niveaux dans un entourage cubique.

Au triplet Γ_5 pourra être associé un moment orbital fictif $\tilde{l} = 1$, et $S = \frac{1}{2}$. L'interaction spin-orbite séparera ce niveau $(2S + 1)(2l + 1)$ fois dégénéré en un doublet avec $\tilde{J} = \tilde{l} - S = \frac{1}{2}$ et un quadruplet $\tilde{J} = \tilde{l} + S = \frac{3}{2}$. Leur séparation sera de $\frac{3}{2}\tilde{\lambda}$, avec $\tilde{\lambda} = \alpha\lambda$.

D'après les tables $\alpha = -1 = \tilde{g}_1$;

or : $$\tilde{g}_J = \frac{1}{2}(\tilde{g}_1 + g_s) + \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1) - S(S+1)}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)}(\tilde{g}_1 - g_s)$$

ce qui nous donne les valeurs indiquées sur la figure 3.5. avec :

$$\tilde{g}_1 = -1 \quad ; \quad g_s \simeq 2$$

$$\tilde{g}_{(\tilde{J}=\frac{1}{2})} = -\frac{4}{3} - \frac{2}{3} = -2$$

$$\tilde{g}_{(\tilde{J}=\frac{3}{2})} = -\frac{2}{3} + \frac{2}{3} = 0$$

Le signe de g n'est pas observable en résonance classique et nous devons avoir $|g_{1/2}| = 2$ (isotrope).

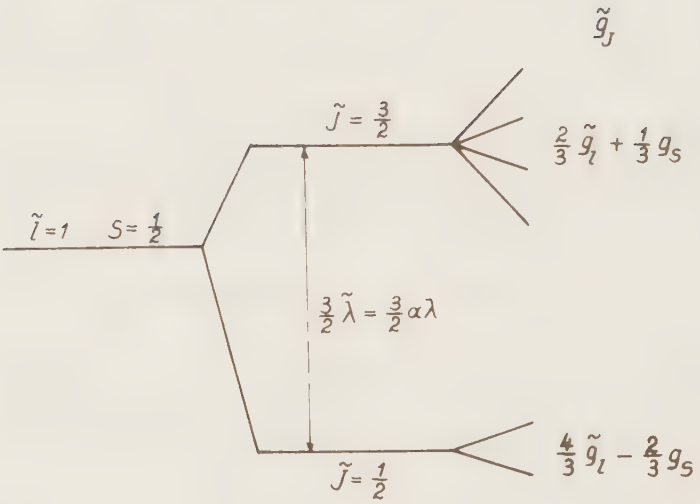


Figure 3.5. Séparation du niveau fondamental de Cu^{++}, dans un champ de symétrie T_d, par l'interaction spin-orbite, et valeurs du facteur de LANDE effectif.

Lorsqu'il y a distorsion axiale, on a encore deux niveaux, un doublet et un quadruplet, mais les bases contiennent un mélange des différentes fonctions d'onde : d'abord des représentations de Γ_5, $|xy\rangle$, $|yz\rangle$, $|zx\rangle$ ensuite des représentations de Γ_3. L'influence de Γ_3 peut être introduite sous forme de perturbation, mais, par contre, on doit résoudre le problème en introduisant simultanément la séparation par le champ axial Δ' et l'interaction spin-orbite ($\frac{3}{2}\ \tilde{\lambda}$). Nous donnerons cet exemple ci-dessous (cf. paragraphe 3.3.1. 2.2.). Dans une étape ultérieure, on introduit la contribution des configurations supérieures d^8s, d^8p, et l'influence de la covalence sous forme d'orbitales des proches voisins. Dans ces derniers cas, on dispose en général d'assez de paramètres pour réaliser tous les accords, d'autant plus que certains paramètres (comme κ correspondant à un terme de contact hyperfin) ne sont pas bien connus (cf. paragraphe 3.3.1.1.1.).

3.3.1.2.2. Distorsion axiale (trigonale) [31].

Nous avons précisé l'axe de la distorsion car le problème de cet axe (1 1 1) a généralement été résolu de cette manière ; cette approximation ne suffit pas à décrire les spectres de Cu^{++} dans un tétraèdre déformé suivant (1 0 0).

Sous l'influence du couplage spin-orbite et de la distorsion du champ cristallin suivant la direction (1 1 1) il y a séparation en trois doublets de KRAMERS, dénommés généralement A, B, et C dont les énergies sont données par la fig. 3.6. en fonction des paramètres Δ la séparation par le champ axial, λ l'interaction spin-orbite et δ défini par :

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{\sqrt{2}\ \lambda}{\Delta + \frac{1}{2}\ \lambda}$$

Ces énergies sont définies par rapport au niveau Γ_5, avant d'introduire la distorsion axiale et le couplage spin-orbite.

$$W_A = \frac{1}{2}\ \Delta + \frac{1}{4}\ \lambda + \frac{1}{2}\ (\Delta^2 + \Delta\lambda + \frac{9}{4}\lambda^2)^{1/2}$$

$$W_B = \frac{1}{2}\ \Delta + \frac{1}{4}\ \lambda - \frac{1}{2}\ (\Delta^2 + \Delta\lambda + \frac{9}{4}\lambda^2)^{1/2}$$

$$W_C = \Delta - \frac{1}{2}\lambda$$

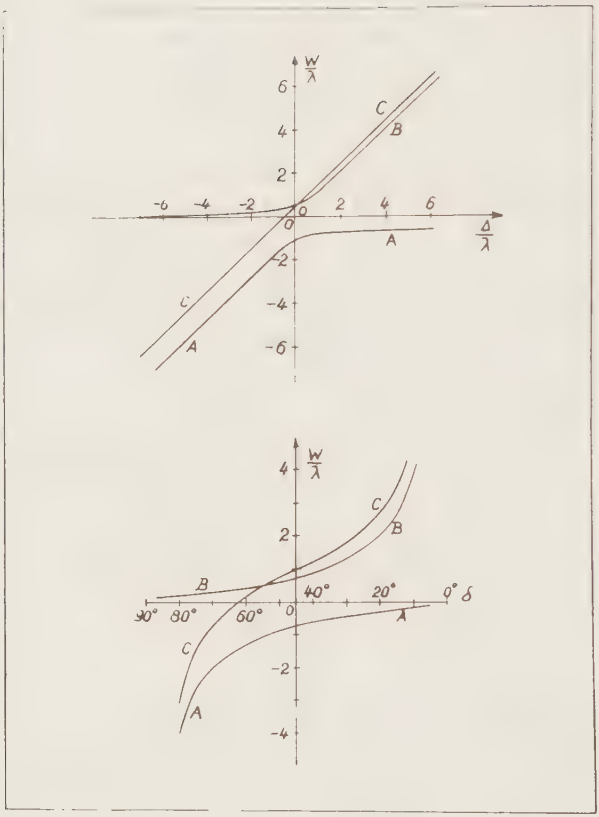


Figure 3.6. Energies réduites ($\frac{W}{\lambda}$) des niveaux A,B,C en fonction des paramètres réduits $\frac{\Delta}{\lambda}$ et δ .

dont les bases sont :

$$A\pm = \cos\delta\ |\pm \tfrac{3}{2}, \pm\rangle - \sin\delta\ |\tfrac{1}{2}, \pm\rangle$$

$$B\pm = \sin\delta\ |\pm \tfrac{3}{2}, \pm\rangle + \cos\delta\ |\tfrac{1}{2}, \pm\rangle$$

$$C\pm = |\pm \tfrac{3}{2}, \pm\rangle$$

et les facteurs de LANDE $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ seront :

pour :

$$(A)\ \begin{cases} g_{\parallel} = -1 - 3\cos 2\delta \\ g_{\perp} = |1 - \cos 2\delta + \sqrt{2}\sin 2\delta| \end{cases}$$

$$(B)\ \begin{cases} g_{\parallel} = -1 + 3\cos 2\delta \\ g_{\perp} = |1 + \cos 2\delta - \sqrt{2}\sin 2\delta| \end{cases}$$

$$(C)\ \begin{cases} g_{\parallel} = 0 \\ g_{\perp} = 0 \end{cases}$$

(avec : $\operatorname{tg} 2\delta = \dfrac{\sqrt{2}\,\lambda}{\lambda + \frac{1}{2}}$)

Pour un cristal partiellement covalent, g peut varier. On traduit cette variation par des coefficients de réduction k ($k_{\perp}$, $k_{\parallel}$ pour un système axial) devant la contribution du moment orbital aux facteurs de LANDE. Cet indice de covalence correspond au coefficient de covalence dit de COULSON.

En séparant les contributions du spin et la contribution orbitale, on peut donc remplacer celle-ci par $k_{\parallel}$ (pour $g_{\parallel}$) et $k_{\perp}$ (pour $g_{\perp}$) avec $k_{\parallel}$, $k_{\perp} < 1$ pour un cristal partiellement covalent[32] et on aura, pour les niveaux (A), (B) et (C) (Fig. 3.7)

$$(A)\ \begin{cases} g_{\parallel} = -g_s\cos 2\delta - k_{\parallel}(1 + \cos 2\delta) \\ g_{\perp} = |\tfrac{1}{2} g_s (1 - \cos 2\delta) + \sqrt{2}\, k_{\perp} \sin 2\delta| \end{cases}$$

$$(B)\ \begin{cases} g_{\parallel} = g_s\cos 2\delta - k_{\parallel}(1 - \cos 2\delta) \\ g_{\perp} = \tfrac{1}{2} g_s (1 + \cos 2\delta) - \sqrt{2}\, k_{\perp} \sin 2\delta \end{cases}$$

$$(C)\ \begin{cases} g_{\parallel} = g_s - 2k_{\parallel} \\ g_{\perp} = 0 \end{cases}$$

Ceci a pour effet de déformer l'ellipse obtenue pour k = 1.

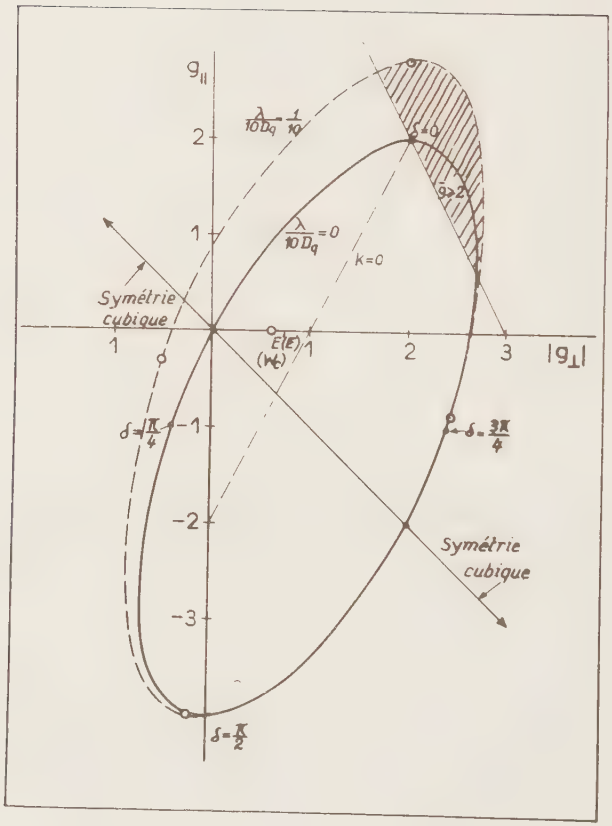


Figure 3.7. Lieu des points ($g_{\parallel}$, $g_{\perp}$)correspondant aux niveaux A et B.

(le point correspondant à C est toujours proche de l'origine,sur l'axe des $g_{\parallel}$)

En trait plein,l'ellipse correspond à k = 1 et $\frac{\lambda}{10D_q} = 0$.

En pointillé,elle correspond à k = 1,mais $\frac{\lambda}{10D_q} = \frac{1}{10}$.

A ce modèle simple peuvent être apportés des raffinements en introduisant les perturbations par les niveaux Γ_3 : c'est ce qu'ont étudié BATES[33][36] et al. DIETZ[34] et al. SHARNOFF[35] et PARKER[37]. Ces perturbations ont pour effet d'introduire des termes en $\frac{\lambda}{\Delta_i}$, les Δ_i étant les séparations entre un des niveaux Γ_3 et l'un des niveaux Γ_5 définis sur la figure. Ces termes entraînent une déformation supplémentaire de l'ellipse. Nous pouvons ainsi expliquer plus facilement les g nettement plus élevés que 2 que l'on a observés près du sommet de l'ellipse.

En se bornant aux termes du premier degré en $\frac{\lambda_d}{\Delta_i}$ des expressions de PARKER, nous obtenons :

Pour le niveau C :

$$g_{\parallel} = 2 - 4\,\eta^2 - 2{,}0023$$

$$g_{\perp} = 6N^2\,\frac{\lambda_d}{\Delta_3}$$

$$A = P_d\left\{\frac{12}{7}N^2 - \frac{6}{7}N^2\left(\frac{\lambda_d}{\Delta_3}\right) - P_p\left\{\frac{8}{5}\eta^2\right\} + \gamma_d\left\{1{,}0012N^2\right\} + \gamma_p\left\{1{,}0012\eta^2\right\}\right.$$

$$B = P_d\left\{-\frac{6}{7}N^2 + \frac{45}{7}N^2\frac{\lambda_d}{\Delta_3}\right\}$$

Pour le niveau A :

$$g_{\parallel} = 2{,}0023\cos 2\delta - 1 + \cos 2\delta + 2\eta^2 - 2\eta^2\cos 2\delta - N^2(2\sqrt{2}\sin 2\delta - 4 - 4\cos 2\delta)\,\frac{\lambda_d}{\Delta_0}$$

$$g_{\perp} = -1{,}0012\cos 2\delta - 1{,}0012 - \sqrt{2}\sin 2\delta + 2\sqrt{2}\eta^2\sin 2\delta + N^2(1 - \cos 2\delta - \sqrt{2}\sin 2\delta)\,\frac{\lambda_d}{\Delta_0}$$

$$A = P_d\left\{-\frac{10}{7}N^2 + \frac{6}{7}N^2\cos 2\delta + \frac{3\sqrt{2}}{7}N^2\sin 2\delta + N^2\left(\frac{31}{7} + \frac{25}{7}\cos 2\delta - \frac{17\sqrt{2}}{7}\sin 2\delta\right)\frac{\lambda_d}{\Delta_0}\right\}$$

$$+ P_p\left\{\frac{8}{5}\eta^2 - \frac{4}{5}\eta^2\cos 2\delta + \frac{3\sqrt{2}}{5}\eta^2\sin 2\delta\right\}$$

$$- \gamma_d\left\{1{,}0012\,N^2\cos 2\delta\right\}$$

$$- \gamma_p\left\{1{,}0012\,\eta^2\cos 2\delta\right\}$$

$$B = P_d \{ -\frac{1}{7} N^2 - \frac{1}{7} N^2 \cos 2\delta - \frac{11\sqrt{2}}{14} N^2 \sin 2\delta$$
$$+ N^2 \left(\frac{11}{14} - \frac{11}{14} \cos 2\delta - \frac{11\sqrt{2}}{14} \sin 2\delta\right) \frac{d}{\Delta_0}$$
$$+ \gamma_d \{0{,}5006\ N^2 + 0{,}5006\ N^2 \cos 2\delta\}$$
$$+ \gamma_p \{0{,}5006\ \eta^2 + 0{,}5006\ \eta^2 \cos 2\delta\}$$

Pour le niveau B :

$$g_{\parallel} = -2{,}0023 \cos 2\delta - 1 - \cos 2\delta + 2\eta^2 + 2\eta^2 \cos 2\delta$$
$$+ N^2 \left(2\sqrt{2} \sin 2\delta + 4 - 4 \cos 2\delta\right) \left(\frac{\lambda d}{\Delta_1}\right)$$

$$g_{\perp} = 1{,}0012 \cos 2\delta - 1{,}0012 + \sqrt{2} \sin 2\delta - 2\sqrt{2}\eta^2 \sin 2\delta$$
$$+ N^2 \left(1 + \cos 2\delta + \sqrt{2} \sin 2\delta\right) \left(\frac{\lambda d}{\Delta_1}\right)$$

$$A = P_d \{ -\frac{10}{7} N^2 - \frac{6}{7} N^2 \cos 2\delta - \frac{3\sqrt{2}}{7} N^2 \sin 2\delta$$
$$+ N^2 \left(\frac{31}{7} - \frac{25}{7} \cos 2\delta + \frac{17\sqrt{2}}{7} \sin 2\delta\right) \frac{\lambda d}{\Delta_1} \}$$
$$+ P_p \{\frac{8}{5}\eta^2 + \frac{4}{5}\eta^2 \cos 2\delta - \frac{3\sqrt{2}}{7}\eta^2 \sin 2\delta\}$$
$$+ \gamma_d \{1{,}0012\ N^2 \cos 2\delta\}$$
$$+ \gamma_p \{1{,}0012\ \eta^2 \cos 2\delta\}$$

$$B = P_d \{ -\frac{1}{7} N^2 + \frac{1}{7} N^2 \cos 2\delta + \frac{11\sqrt{2}}{14} N^2 \sin 2\delta$$
$$+ N^2 \left(\frac{11}{14} + \frac{11}{14} \cos 2\delta + \frac{11\sqrt{2}}{14} \sin 2\delta\right) \left(\frac{\lambda d}{\Delta_1}\right)$$
$$+ P_p \{\frac{4}{5}\eta^2 + \frac{2}{5}\eta^2 \cos 2\delta - \frac{13\sqrt{2}}{10} \eta^2 \sin 2\delta\}$$
$$+ \gamma_d \{0{,}5006\ N^2 - 0{,}5006\ N^2 \cos 2\delta\}$$
$$+ \gamma_p \{0{,}5006\ \eta^2 - 0{,}5006\ \eta^2 \cos 2\delta\}$$

Avec : $\gamma_d = \kappa_d P_d$ et $\gamma_p = \kappa_p P_p$

κ_d et κ_p sont des coefficients d'interaction de configuration.
et les $P_i = g g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle_i$

On a : $N^2 + \eta^2 = 1$ et, $k = N^2 - \eta^2$

L'ellipse des points ($g_{||}$; $g_{\perp}$) correspondant aux états A et B est nettement modifiée par ces corrections ; nous tracerons l'ellipse pour $E(B_2)$ avec $\frac{\lambda}{\Delta_i} = \frac{1}{10}$: c'est une limite supérieure raisonnable pour Cu^{++} (soit $\Delta_i \simeq 6000 - 8000\ cm^{-1}$). L'effet de l'adjonction d'orbitales p (avec un coefficient η) correspond à l'effet de k, c'est-à-dire comprime l'ellipse vers la droite tracée entre les points ($g_{||} = 2{,}8$; $g_{\perp} = -2$) et ($g_{||} = -2$; $g_{\perp} = 0{,}1$). Nous avons tracé la droite $g_{||} = 2\ g_{\perp}$, passant par (2, - 2). La zone hachurée correspond aux points pour lesquels $\bar{g} = \frac{1}{3}\ (g_{||} + 2\ g_{\perp}) \geqslant 2$. Quelle que soit la valeur de k (ou η) il est toujours possible d'avoir un tronçon de l'ellipse dans cette région. Ni η (ou k), ni $\frac{\lambda}{\Delta}$ au premier ordre n'expliquent que des g isotropes nettement supérieurs à 2 puissent correspondre à des points situés autour du point (- 2, -2). Les expressions complètes de PARKER[37], poussées au second ordre, en $(\frac{\lambda}{\Delta_i})^2$, montrent que la contribution de tous les termes, dépendant de $\frac{\lambda}{\Delta_i}$, devient précisément nulle au point (- 2, - 2).

On sait que les centres associés à Cu^{++} dans les II-VI ont des symétries axiales (trigonales en général, suivant (1 1 1)) en plus de la symétrie tétraédrique ; aussi semble-t-il probable que les points amassés autour de (- 2, - 2) dans la référence (21) se trouvent plutôt près de (+ 2, - 2). En égard à l'intérêt du problème, la mesure du signe de g résoudrait définitivement la question. Nous pouvons remarquer que certains des centres observés dans ZnS ont un $\bar{g} \sim 2$, et peuvent donc se trouver près du point (- 2, - 2), comme celui qui est nommé Cu-N par exemple[39]. Néanmoins, il est difficile d'expliquer l'anisotropie de la structure fine en calculant A et B (avec $tg\ 2\theta \simeq -\frac{2\sqrt{2}}{3}$) près de la symétrie cubique.

Quand on sait que la symétrie est fortement axiale, on se trouve toujours vers $\delta = 0$, et $E''(B_2)$ est le niveau le plus bas, près du point (- 2, - 2). C'est le cas de Cu^{++} dans BeO. Il en est vraisemblablement de même dans $CuGaS_2{:}Ni^{+}, Cu^{++}$. On sait par l'étude de Fe^{++} dans le site de Ga^{+++}, que ces sites à entourages quasi tétraédriques comportent un fort champ axial tétragonal (cf. Chap. 8).

3.3.2. Fe^{+++} dans un champ octaédrique et tétraédrique (40-43).

La configuration $3d^5$ correspond à un état de HUND $6S_{5/2}$ avec L = 0, S = 5/2. En principe on devrait voir des raies confondues pour $\pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ en $g = g_s \neq 2{,}0023$.

En fait, avec $S = \frac{5}{2}$, il intervient des termes en O_k^q pour lesquels k est pair et inférieur ou égal à 4. Généralement on ne développe pas l'hamiltonien suivant les O_k^q, mais suivant un hamiltonien de spin jusqu'à l'ordre 4.

$$\mathcal{H} = \beta H g S + \frac{1}{6} a \{S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)\}$$

avec : $a = 120 \langle 1 \| \beta \| 1 \rangle A_4 \langle r^4 \rangle$, et $A_4 = A_4$ (tét) ou A_4 (oct)

Lorsqu'il y a distorsion, il s'ajoute un terme $D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1))$ et un terme en F correspondant au terme du 4e ordre du champ axial, que nous donnerons ci-dessous pour une distorsion tétragonale. Dans cette expression ξ, η, ζ correspondent aux axes quaternaires du cube, et z à l'axe du champ axial (suivant (1 0 0) ou (1 1 1)).

En remplaçant les S_i, on voit qu'il n'y aura pas une seule transition même pour g isotrope, ce qui est pratiquement le cas.

Dans Cu Ga S_2 : Fe^{3+} par exemple, le fer se place sur le site du Ga dans un entourage tétraédrique avec une distorsion tétragonale ; avec $S = \frac{5}{2}$ et g isotrope.

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H}.\vec{S} + \frac{a}{6}\left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{707}{16}\right] + D(S_z^2 - \frac{35}{12})$$

$$+ \frac{7}{36} F \left[S_z^4 - (\frac{95}{14}) S_z^2 + \frac{81}{16}\right]$$

à partir des solutions pour H parallèle à l'axe z (l'axe c), en négligeant les termes en a^2, qui sont très petits dans ce cas, (Fig. 3.8)

$$W_{\pm\frac{5}{2}} = \pm\frac{5}{2} g_{\|} \beta H + \frac{10}{3} D + \frac{1}{2}(a + \frac{2}{3} F)$$

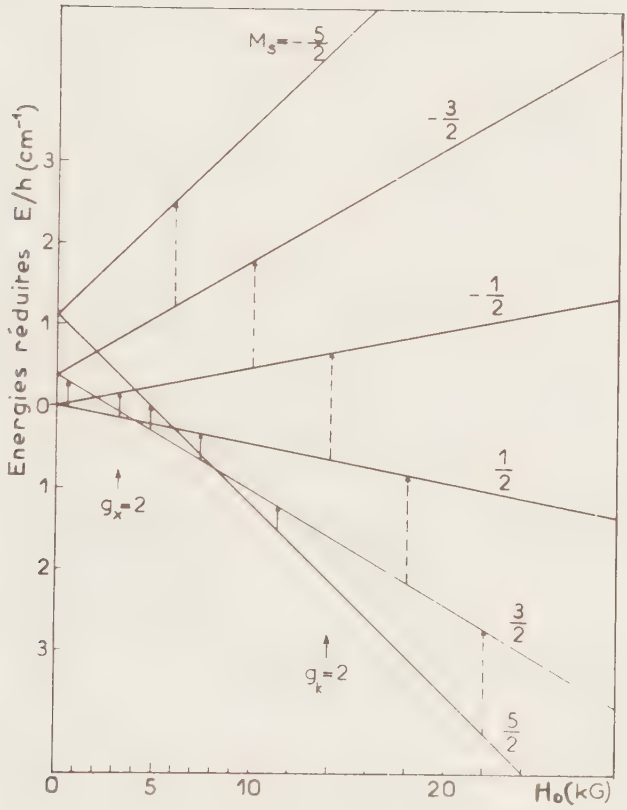


Figure 3.8. Séparation de l'état $^6S_{5/2}$ (d^5) dans un champ magnétique H_o, pour H_o parallèle à l'axe de distorsion.

La séparation à champ nul, rapportée à l'énergie correspondant aux bandes 3cm (X) et 8mm (K), a la valeur obtenue pour Fe^{3+} dans $CuGaS_2$ (cf. chapitre 8); les transitions observées en bandes 3cm (X) sont représentées en traits pleins, les transitions observées en bandes 8mm (K) en pointillés. (Il est à remarquer que les niveaux ne devraient pas se croiser: ceci a été négligé pour ce schéma).

$$W_{\pm \frac{3}{2}} = \pm \frac{3}{2} g_{||} \beta H - \frac{2}{3} D - \frac{3}{2} (a + \frac{2}{3} F)$$

$$W_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} g_{||} \beta H - \frac{8}{2} D + (a + \frac{2}{3} F)$$

- Pour $D \ll h\nu$ ("champs forts").

On voit les cinq transitions :

$$- \frac{5}{2} \rightleftarrows - \frac{3}{2} \; ; \; + \frac{3}{2} \rightleftarrows + \frac{1}{2} \; ; \; + \frac{1}{2} \rightleftarrows - \frac{1}{2} \; ; \; - \frac{1}{2} \rightleftarrows - \frac{3}{2} \; ; \; - \frac{3}{2} \rightleftarrows - \frac{5}{2}$$

à peu près centrées autour de la transition $+ \frac{1}{2} \rightleftarrows - \frac{1}{2}$. Lorsqu'on s'éloigne de l'axe z, l'écart diminue entre les niveaux $\pm \frac{5}{2}$ et $\pm \frac{3}{2}$, et entre les niveaux $\pm \frac{3}{2}$ et $\pm \frac{1}{2}$; par conséquent l'écart entre les transitions observées diminue. Suivant une direction x ou y, cet écart n'est toutefois nul que si l'on se borne au terme en D. De même ce sont les termes d'ordre supérieur qui causent un léger déplacement de la transition $\pm \frac{1}{2} \rightleftarrows \pm \frac{1}{2}$.

Lorsque D est de l'ordre ou supérieur à $h\nu$, on ne peut plus observer toutes ces transitions. Seule la transition dipolaire dans le doublet de KRAMERS $\pm J_z$ le plus bas sera observée.

- $D \gg h\nu$: Fe^{+++} dans un champ fort axial.

Lorsque $D \gg h\nu$, un niveau de J donné (ici J = S) se sépare à champ H_0 nul en J + 1 doublets de KRAMERS.

Par exemple : pour $J = \frac{5}{2}$, on aura les doublets $J_z = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Lorsque $H_0 \neq 0$, en négligeant les termes du quatrième ordre :

$$W_{\pm J_z} = \pm J_z \, g_{||} \beta H + D(J_z^2 - \frac{1}{2} J(J + 1))$$

Les trois niveaux ont des facteurs de LANDE g apparents différents et très anisotropes, ce qui permet de les identifier.

Si le champ externe H_0 est parallèle à la direction z du champ cristallin axial, on aura les $g_{||}$:

$$g_{||} (\pm \frac{5}{2}) = 5 \, g_J$$

$$g_{||} (\pm \frac{3}{2}) = 3 \, g_J$$

$$g_{||} (\pm \frac{1}{2}) = g_J$$

Si H_0 est perpendiculaire à la direction z :

$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{5}{2}) = 0$$
$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{3}{2}) = 0$$
$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{1}{2}) = (J + \tfrac{1}{2})\, g_J = 3g_J$$

Cette dernière valeur provient du fait que les termes diagonaux $\langle \pm \frac{1}{2} | J^+ + J^- | \mp \frac{1}{2} \rangle$ ne sont pas nuls, mais égaux à :

$$\{J(J+1) - J_z(J_z - 1)\}^{1/2} = \{J(J+1) + \tfrac{1}{4}\}^{1/2} = \{J + \tfrac{1}{2}\} (=3)$$

Ici encore, pour Fe^{3+} : J = S et $g_J \simeq 2$, mais dans les cas plus compliqués des moléculions discutés au sujet de Cu_2O, g_J ne sera plus égal à 2.

Lorsque D devient du même ordre de grandeur, mais supérieur à hν, les termes non diagonaux ne sont plus nuls pour les états $\pm \frac{3}{2}$, les termes $(J_+ + J_-)$ introduisant une partie des états $\pm \frac{1}{2}$ dans les états $\pm \frac{3}{2}$. De même $g_{\perp}(\pm \frac{1}{2})$ diminuera lorsque D diminuera. En prenant l'hamiltonien $\mathcal{H}$ simplifié, les écarts à champ nul seront de 2D entre $\pm \frac{1}{2}$ et $\pm \frac{3}{2}$, 4D entre $\pm \frac{3}{2}$ et $\pm \frac{5}{2}$.

Par un calcul de perturbation on obtient :

$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{3}{2}) = 6g_J \left(\frac{g_J \beta H_x}{2D}\right)^2 = 6g_J \left(\frac{h\nu}{2D}\right)^2$$

$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{1}{2}) = 3g_J \left\{1 - \frac{2}{9}\left(\frac{g_J \beta H_x}{D}\right)^2\right\} = 3g_J \left\{1 - \frac{2}{9}\left(\frac{h\nu}{2D}\right)^2\right\}$$

En considérant les interactions entre les trois niveaux, les expressions seront un peu plus compliquées et

$$g_{\perp}\ (\pm \tfrac{1}{2}) = g_J (J + \tfrac{1}{2}) \left[1 + (2J+1)^{-2} (J - \tfrac{1}{2}) (J + \tfrac{3}{2}) \left(\frac{h\nu}{2D}\right)^2\right]$$

Si on ajoute l'effet d'un champ superposé, d'une symétrie faible (rhomboédrique), sous forme d'un terme $E(S_x^2 - S_y^2)$, nous allons modifier les niveaux. Les calculs analytiques ont été effectués dans deux cas : D ≫ hν et E petit, E ≫ hν et D petit.

Nous avons vu le premier cas pour E = 0. Dans le second cas, pour D = 0 on remarque que tous les couples $(g_{\parallel}, g_{\perp})$ sont intervertis entre eux. Par résolution numérique on peut suivre les valeurs

des g_x g_y g_z dans tout le domaine des E/D, et on obtient les variations portées sur la figure 3.9.

Pour ceci, on diagonalise l'hamiltonien réduit (divisé par D)

$$\mathcal{H}_0 = S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \lambda(S_x^2 - S_y^2) \quad \text{avec } \lambda = \frac{E}{D}$$

à l'intérieur du multiplet $J = \frac{5}{2}$, et on trouve les vecteurs propres qui sont des combinaisons linéaires des vecteurs propres $|\pm J_z\rangle$:

$$\psi_i \pm = a_i|\pm \tfrac{5}{2}\rangle + b_i|\pm \tfrac{1}{2}\rangle + c_i|\mp \tfrac{3}{2}\rangle$$

avec i = 1, 2, 3; on peut construire $\psi_i \pm$ à priori, puisqu'on sait que $(S_x^2 - S_y^2)$ a des éléments de matrice non nuls entre, et mélange donc entre eux, des états de $-\Delta J_z = 2$.

Ces valeurs des g effectifs sont alors données par :

$$g_{x,\,i} = g_J(3b_i^2 + 2(5^{1/2})\, a_i c_i + 4(2^{1/2})\, b_i c_i)$$

$$g_{y,\,i} = (-1)^{i+1} g_J(3b_i^2 + 2(5^{1/2}) a_i c_i - 4(2^{1/2})\, b_i c_i)$$

$$g_{z,\,i} = (-1)^{i+1}\, 2g_J(\tfrac{5}{2}\, a_i^2 + \tfrac{1}{2}\, b_i^2 - \tfrac{3}{2}\, c_i^2)$$

sur la figure 3.9. on a pris $g_J = g_S = 2{,}00$.

Pour $\lambda = \frac{1}{3}$, le doublet central (2) a un g isotrope à $g_x = g_y = g_z = 4{,}28$ (ce qui illustre le fait qu'un g isotrope n'implique pas forcément un entourage isotrope, comme pour le point + 2, - 2 (observé comme + 2) dans la figure 3.7.). Ce pic étant isotrope est le plus visible pour les poudres.

Les deux doublets extrêmes ont un groupe de valeurs identiques des g_x g_y g_z. A partir des tables[43] on obtient pour le doublet (1) :

$$g_x = 0{,}85$$

$$g_y = 0{,}61$$

$$g_z = 9{,}67$$

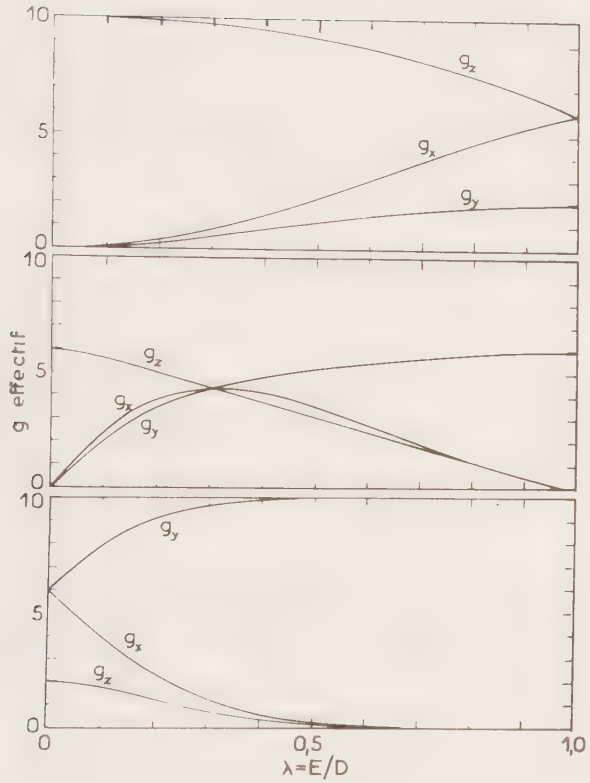


Figure 3.9. Valeurs de g_x, g_y et g_z en fonction des paramètres de structure fine E et D, exprimés par leur rapport $\lambda = E/D$, pour les trois doublets de KRAMERS issus de l'état $^6S_{5/2}$ (d^5), dans le cas $D \gg h\nu$ ou $E \gg h\nu$.

pour le doublet (3) :

$$g_x = 0,85$$

$$g_y = 9,67$$

$$g_z = 0,61$$

Il suffit de tabuler les valeurs pour $0 \leqslant |\lambda| \leqslant \frac{1}{3}$; pour $\frac{1}{3} < |\lambda| < 1$ on a les mêmes valeurs en remplaçant λ par $\frac{1 - \lambda}{3\lambda + 1}$ et en inversant le signe de D, ce qui revient d'ailleurs à inverser l'ordre des niveaux.

Lorsque $h\nu$ n'est plus négligeable par rapport à 2D, on a à nouveau une correction. L'effet de cette correction peut être calculé numériquement.

Pour $\frac{E}{D} = 0$, on retrouve évidemment l'expression donnée plus haut puisque $g_{\parallel}(1) = g_{\perp}(\pm \frac{1}{2})$. Pour $\frac{h\nu}{D} = 2$, soit $h\nu = 2D$, la valeur de $g_{\perp}(\pm \frac{1}{2})$ est fortement diminuée, $g_{\perp}(\pm \frac{1}{2}) = 6 - \frac{4}{3} = 4,66$ et le calcul de perturbation n'est plus permis dans ce cas. Sur la figure 3.10, on s'est limité à $\frac{h\nu}{D} = 10^{-3}$, $\frac{h\nu}{D} = 0,5$ et $\frac{h\nu}{D} = 1$.

Un grand nombre d'observations du spectre de Fe^{+++} ont été expliquées avec cet Hamiltonien de spin. On peut signaler les travaux sur Fe^{+++} dans l'hémoglobine[46][47], le ferrichrome[43], TiO_2[48], SnO_2[49], $SrTiO_3$[50] et surtout dans les composés II-VI[51-57]. Dans ce dernier cas, Fe^{+++} est soumis à un fort champ axial lorsqu'il est associé à une impureté voisine. Ces paires d'impuretés ont des valeurs de g_x g_y g_z qui correspondent bien à $g_J \simeq 2$, provenant donc d'un doublet $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ issu d'un état S. Après ajustage en λ, les écarts par rapport aux courbes de la figure 3.10 peuvent être très faibles, bien que l'hamiltonien de spin utilisé ne contienne pas les termes d'ordre 4. Lorsqu'il y a un écart, ces derniers termes n'ont pas amélioré l'accord.

Il est cependant étonnant que cet accord soit bon, si les électrons passent une partie de leur temps, et donc qu'il y a densité de spin non nulle, sur l'autre ion de la paire : l'existence d'un spectre nucléaire hyperfin le démontre. Si la quantité $g_J J$ de l'ion voisin est plus petite, on peut s'attendre à voir un spectre correspondant à des points au-dessous des courbes. Une

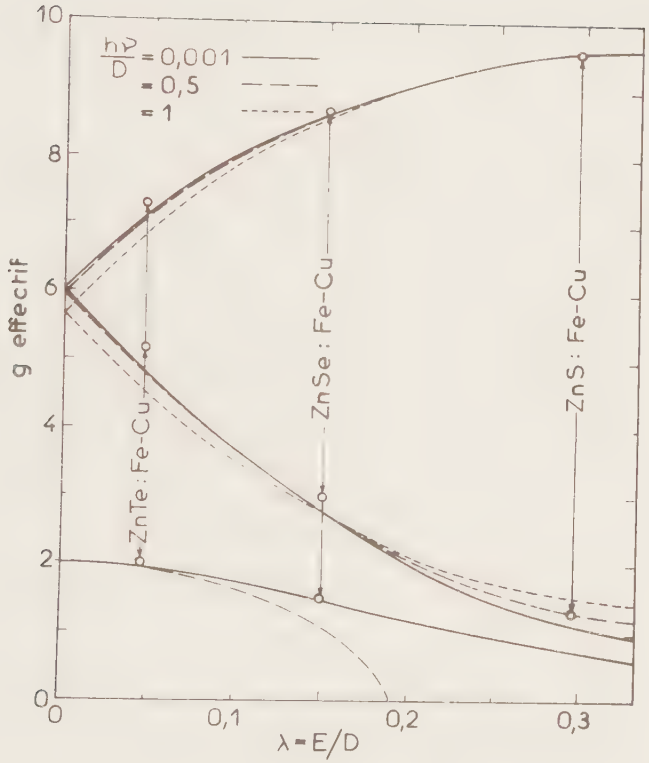


Figure 3.10. Variations des g_x, g_y, g_z du doublet fondamental de la figure 3.9., en fonction de $\frac{h\nu}{D}$. ν est la fréquence à laquelle on fait la mesure.

On a reporté les points expérimentaux obtenus pour Fe^{3+} dans les chalcogénures de zinc (d'après (44) et (45)).

telle correction n'explique pas non plus les écarts par rapport aux courbes théoriques. Les valeurs expérimentales conduisent à des points qui sont en général au-dessus des courbes, aussi bien pour Zn Te : Fe-Cu, Zn Se : Fe-Cu que Zn S : Fe-Cu. Nous serons amenés à développer cette hypothèse pour le cas des défauts ponctuels dans Cu_2O.

3.3.3. Fe^{++} dans un champ octaèdrique.

Nous avons une configuration de l'état fondamental qui est ^5D, soit L = 2 S = 2. Dans le champ cristallin, c'est le triplet Γ_5 (donc $\vec{l} = 1$) qui est le plus bas. Sous l'influence du couplage spin-orbite Γ_5 se sépare en un triplet avec $\vec{J} = \vec{l} + S = 1$, un quintuplet $\vec{J} = 2$ et un septet $\vec{J} = 3$, le triplet étant le plus bas. Pour ce triplet $g = \frac{1}{2}(3g_S + g_l) - \frac{18}{5}\frac{\lambda}{\Delta} g_l$, Δ étant la séparation entre les niveaux Γ_3 et Γ_5, et λ l'interaction spin-orbite. Pour $\frac{\lambda}{\Delta}$ petit : $g \neq \frac{1}{2}(6 + 1) = 3,5$. On a observé l'influence de la covalence, et on a traduit le fait que la densité de spin n'était pas nulle sur les voisins par des coefficients $k_{\pi\pi}$ et $k_{\pi\sigma}$ inférieurs à 1 suivant les liaisons $\pi\pi$ et $\pi\sigma$ et $\lambda_{\pi\sigma} < \lambda$.

Avec $g_l = k_{\pi\pi}$ et $k_{\pi\sigma}$; les coefficients de réduction du moment orbital :

$$g = \frac{3}{2} g_S + \frac{1}{2} k_{\pi\pi} - \frac{18}{5} \frac{\lambda_{\pi\sigma}}{\Delta} k^2_{\pi\sigma}$$

De fait on peut admettre que $\frac{\lambda_{\sigma\pi}}{\lambda} \neq k_{\pi\sigma} \neq k_{\pi\pi}$

Les k sont d'autant plus faibles que les cristaux sont plus covalents, mais un effet JAHN-TELLER dynamique (cf. Chap. 3.5) produit un effet analogue (cas de Fe^{2+} : CaO par exemple). Pour Fe^{2+} : MgO et Fe^{2+} : NaF, les k sont d'environ 0,8 et $g \simeq 3,42$ [58].

L'interaction hyperfine ne peut être observée que pour $^{57}Fe^{++}$ ($I = \frac{1}{2}$) les autres isotopes ayant I = 0.

Pour le triplet $\vec{J} = 1$ le coefficient A de l'interaction hyperfine $A(J.I)$ s'écrit $A = P(\frac{1}{2} - \frac{3}{2}\kappa + \frac{7}{30})$ avec $P = gg_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle$, les trois termes provenant respectivement de la contribution orbitale, de la polarisation des couches internes et de l'interaction dipolaire des spins.

On sait que les paramètres du champ cristallin au site d'un ion peuvent être déterminés par effet MÖSSBAUER. Le noyau fer est le cas le plus favorable et a, par conséquent, fait l'objet de nombreux travaux[59].

On mesure la réabsorption de la transition de résonance entre les premiers niveaux excités ($I = \frac{3}{2}$) et le niveau fondamental ($I = \frac{1}{2}$) du ^{57}Fe. L'énergie de cette transition γ est de 14,412 keV.

Lorsque le noyau émetteur ^{57}Fe se trouve dans le même entourage que le noyau ^{57}Fe absorbant, le coefficient d'absorption est maximal, à condition qu'aucun recul n'intervienne : ceci est assez bien réalisé dans un solide. Lorsque les deux entourages sont différents, les transitions sont décalées en énergie :

- par le déplacement isomérique chimique δ_{ic}, qui mesure le changement de la densité électronique sur le noyau :

$$\delta_{ic} = \frac{4}{5} Ze^2r^2 \left[|\psi(o)|^2_{\text{absorbant}} - |\psi(o)|^2_{\text{source}} \right] \frac{\delta r}{r}$$

où δr est la variation du rayon nucléaire r pendant l'émission γ. δ_{ic} est caractéristique de l'état de valence.

- par la séparation quadripolaire Δ, qui mesure les gradients du champ électrique (dérivée du potentiel V) sur le noyau. Si l'axe des z correspond au gradient maximum, avec le paramètre

$$\eta = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \Big/ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad :$$

$$\Delta = C^{te} \left[1 - \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

- par l'interaction hyperfine magnétique

$$E_m = \frac{- \mu H_m}{I} \quad (m = I, I - 1 \ldots - I)$$

où μ_N est le moment magnétique nucléaire. H est le champ au niveau du noyau, soit, le champ externe H_0 et le champ dû aux électrons célibataires. Dans ce dernier cas, l'interaction avait été écrite plus haut $A \vec{I}.\vec{S}$.

Avec les règles de transition : $\Delta m = \pm 1,0$, on a six transitions dont la position et l'intensité peuvent être calculées à partir de A_x, A_y, A_z. (Pour les trois doublets de Fe^{3+}, $\frac{A_x}{g_x} = \frac{A_y}{g_y} = \frac{A_z}{g_z}$, et on a la même variation des A et des g en fonction de $\lambda = E/D$; ceci permet en principe de vérifier les valeurs obtenues par r.p.e.[59] {cf. Figure 3.9}).

La mesure des décalages n'est pas absolue, mais relative : on est en effet obligé de "bloquer" ^{57}Fe dans un réseau donné. Cette mesure se fait en pratique par un déplacement relatif de l'émetteur par rapport à l'absorbant avec une vitesse v. Lorsque le déplacement DOPPLER $\Delta\nu'$ (en cm^{-1}) de l'émission γ en ν' est égal à $\Delta\nu' = \frac{v\nu'}{c}$, l'absorption est maximale. Pour cette raison, les décalages d'énergie sont donnés en mm/s. La largeur des raies est au moins 0,2 mm/s.

Avec $\nu' \sim 11,6\ 10^7\ cm^{-1}$, $v = 0,2$ mm/s, $\Delta \simeq 7,8\ 10^{-5}\ cm^{-1}$. Ceci correspond à un déplacement de 1 Gauss environ dans une expérience de r.p.e.

Pour Fe^{+++} le déplacement isomérique δ est de l'ordre de 0,3 mm/s, Δ de l'ordre de 0-4 mm/s suivant la distorsion, à partir d'une symétrie octaédrique ou tétraédrique, et l'écart entre les composantes extrêmes hyperfines magnétiques est de l'ordre du cm/s. Ceci correspond à un moment magnétique nucléaire très petit par rapport à celui de Cu^{++} par exemple. L'extension maximale du spectre hyperfin en r.p.e. ne peut dépasser 10 G. Ceci est de l'ordre de la largeur des raies : on ne pourra pas séparer les composantes et, donc, estimer A.

Lorsque Fe^{++} est dans un entourage tétraédrique, le niveau fondamental est un singulet diamagnétique[60], sauf si la distorsion axiale est très forte. Ceci rend l'effet MÖSSBAUER d'autant plus intéressant.

3.3.4. Co^{2+} dans un champ octaédrique (1) (60-66).

L'état fondamental de l'ion libre Co^{2+}, de configuration $3d^7$ est ^4F ; l'état excité le plus proche est ^4P, à environ 14000 cm^{-1}.

Dans un champ octaédrique, le niveau ^4F est séparé en un niveau fondamental Γ_4, et des niveaux excités Γ_5 et Γ_2. A basse température, seul le niveau Γ_4 est peuplé. La dégénérescence de ce triplet orbital, de spin $\frac{3}{2}$, est levée par l'interaction spin-orbite et on a, successivement, un doublet, le niveau fondamental, deux quadruplets et un doublet.

Dans un champ axial, Γ_4 est séparé en deux groupes de 4 doublets et deux doublets. La contribution s'écrivant :

$$\mathcal{H} = \Delta(1 - \hat{l}_z^2) + \alpha\lambda\hat{l}'_z S_z + \alpha'\lambda(\hat{l}'_x S_x + \hat{l}'_y S_y)$$

Δ correspondant à l'écart entre les groupes de quatre et deux doublets, l'énergie étant nulle pour le groupe des quatre doublets.

La constante de couplage spin-orbite est $\lambda = -179$ cm^{-1}. Les constantes introduites par l'isomorphisme p^n sont α et α' et : en associant un terme $^{2S+1}T_i$ (Γ_4 ou Γ_5) avec un terme ^{2S+1}P, $\vec{L} + 2\vec{S}$ correspond à $\alpha\vec{L} + 2\vec{S}$ et $\lambda\vec{L}.\vec{S}$ correspond à $\alpha\vec{L}.\vec{S}$, calculés dans le terme ^{2S+1}P. Dans ce symbolisme :

$$g = \alpha + (2 - \alpha)\frac{J(J+1) + S(S+1) - 2}{2J(J+1)}$$

sauf pour $J = 0$ où $g = 4 - \alpha$

Nous savons que pour un terme $^4T_1(\Gamma_4)$ de ^4F, $\alpha = -\frac{3}{2}$ pour un champ faible, $\alpha = -1$ pour un champ fort.

Pour un champ intermédiaire $-\frac{3}{2} \leqslant \alpha \leqslant -1$. En pratique, les composés de Co^{2+} ont $-1,2 < \alpha < -1,4$.

Lorsque la distorsion est importante, $\alpha \neq \alpha'$ et $(\frac{\alpha}{\alpha'})^2 = p$. Le coefficient de réduction des α, α' exprime les taux de mélange des états excités ($^4T_2(\Gamma_5)$ issu de ^4F, et $^4T_1(\Gamma_4)$ issu de ^4P).

Lorsque le champ trigonal ou tétragonal est faible, on a trois doublets de KRAMERS situés le plus bas, symbolisés par

$|\pm \frac{1}{2}>$, $|\pm \frac{3}{2}>$, $|\pm \frac{5}{2}>$, $|\pm J_z>$ correspondant à $\hat{J}$ fictif.

L'énergie propre du doublet fondamental $|\pm \frac{1}{2}>$ est $E = -\frac{1}{2}\alpha\lambda(x + 3)$ ce qui définit le paramètre x, fonction de la distorsion axiale.

Dans un champ cubique, les g des trois doublets seront,

$g(|\pm \frac{1}{2}>) = \frac{2}{3}(5 - \alpha)$ soit $4 < g < \frac{13}{3}$ pour $-1 < \alpha < -\frac{3}{2}$

$g(|\pm \frac{3}{2}>) = \frac{2}{15}(11 + 2\alpha)$

$g(|\pm \frac{5}{2}>) = \frac{2}{3}(3 + \alpha)$

Lorsqu'on introduit une distorsion axiale, on a un mélange de fonctions d'onde $|S_z, \hat{1}_z>$ symbolisées par $\hat{1}$ fictif égal à 1,0 et $M_S = S_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$, et le doublet fondamental devient :

$$\psi\pm = c_1 |\pm \tfrac{3}{2}, \mp 1> + c_2 |\pm \tfrac{1}{2}, 0> + c_3 |\mp \tfrac{1}{2}, \pm 1>$$

et $g_{||} = 2 <\psi\pm| \alpha L_z + 2S_z |\psi\pm> = (6 - 2\alpha)c_1^2 + c_2^2 + (2\alpha - 2)c_3^2$

$$g_{\perp} = <\psi\mp|\alpha L^- + 2S^-|\psi\pm> = 4c_2^2 + 4\sqrt{2}\, c_1c_2 + 2\sqrt{2}\,\alpha c_2c_3$$

dans le cas simplifié de $\alpha = \alpha'$

Cette variation est portée sur la figure 3.11 en traits pleins, pour $\alpha = -\frac{3}{2}$ et $\alpha = -1$; quand $\Delta = 0$, $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$; $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$ et $c_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}$ et $g_{||} = g_{\perp} = [2/3](5 - \alpha)$, comme précédemment.

Quand $\Delta \neq 0$, $\alpha \neq \alpha'$, il est plus simple de passer par les expressions en Δ définies plus haut, permettant d'écrire les équations avec un seul paramètre[63] x:

$$\Delta = -\lambda \frac{\alpha'^2}{\alpha}\left(\frac{3}{x} + \frac{4}{x + 2}\right) + \alpha\frac{\lambda}{2}(x + 3)$$

et avec $p = \left(\frac{\alpha}{\alpha'}\right)^2$

$$g_{||} = 2 + 4(\alpha + 2)\left(\frac{3}{x^2} - \frac{4}{(x + 2)^2}\right)\Big/\left(p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x + 2)^2}\right)$$

$$g_{\perp} = 4\left(p + \frac{2\alpha}{x + 2} + \frac{12}{x(x + 2)}\right)\Big/\left(p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x + 2)^2}\right)$$

Cette variation est portée sur la figure 3.11 (courbe pointillée pour $\alpha = 1{,}10$; $p = 0{,}5$).

Le mélange avec les états excités introduit des corrections faibles (de l'ordre de 5 %) sur les g.

Dans le cas de la symétrie cubique ce terme est $-\frac{\lambda' k'}{\Delta'}$ où λ' est le couplage spin-orbite (réduit) dans le cristal, k' le facteur de réduction orbital pour les éléments de matrice correspondant aux transitions entre le niveau Γ_4 et Γ_5, dont l'écart est Δ'.

La structure hyperfine est due à l'interaction magnétique entre le noyau ($I = \frac{7}{2}$) et les k électrons :

$$2\gamma\beta\beta_N \sum_k \left\{ \frac{(\vec{l}_k - \vec{s}_k)\vec{I}}{r_k^3} + \frac{3(\vec{r}_k.\vec{s}_k)(\vec{r}_k.\vec{I})}{r_k^5} + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r}_k)(\vec{s}_k.\vec{I}) \right\}$$

que l'on peut décrire par

$$A\, S'_z I_z + B(S'_x I_x + S'_y I_y)$$

S' étant le spin fictif ; $S' = \pm \frac{1}{2}$

avec :

$$A = A_L + A_{Sd} + A_{Ss}$$

$$B = B_L + B_{Sd} + B_{Ss}$$

où : $A_L = Pg_{L_{\parallel}}$ et $B_L = Pg_{L_{\perp}}$ proviennent du moment orbital ;

$A_{Ss} = -\frac{K}{2} Pg_{S_{\parallel}}$ et $B_{Ss} = -\frac{K}{2} Pg_{S_{\perp}}$ proviennent de la polarisation des couches internes et des configurations contenant des électrons s.

P est la quantité $P = 2g\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle$ et

$$A_{Sd}\, S'_z I_z + B_{Sd}(S'_x I_x + S'_y I_y) = \frac{2}{3} g\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \Sigma \left(\frac{3 r_i r_j}{r^2} - \delta_{ij} \right) S_i I_j >$$

en sommant sur les trous 3d.

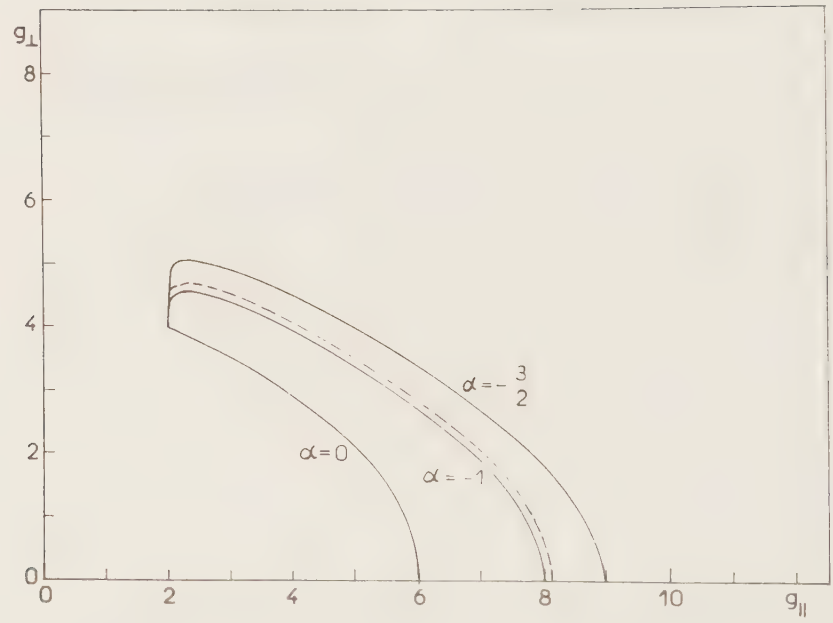


Figure 3.11. Lieu des points ($g_\perp$, $g_\parallel$) correspondant au niveau fondamental de Co^{2+} dans un champ octaèdrique, avec une distortion axiale. La courbe en pointillés correspond à la valeur de α = 1,2 retenue pour Cu_2O : Co^{2+}.

La partie A_{Sd} et B_{Sd} ne correspond qu'à environ 10 % de A et B, ceci dépendant fortement des mélanges du terme ^4P dans le terme ^4F, donc aussi des α, α' effectifs. Dans les composés de cobalt $P \simeq 0{,}022\ cm^{-1}$, $K \simeq 0{,}325\ cm^{-1}$ et $\langle r^{-3} \rangle = 5{,}3$ unités atomiques. L'interaction quadrupolaire est trop petite pour être détectée.

Les spectres de Co^{2+} sont un exemple bien connu où les écarts entre les composantes du spectre hyperfin s'inversent près des axes de g petit ($g_\perp$) [61].

Pour des champs élevés, cela ressort du quatrième terme de l'hamiltonien de spin :

$$h\nu = g\beta H + Km + \frac{B^2}{4h\nu}\left(\frac{A^2 + K^2}{K^2}\right)\{I(I+1) - m^2\}$$

$$+ \frac{1}{2h\nu}\left(\frac{A^2 - K^2}{K^2}\right)^2 \left(\frac{g_\parallel g_\perp}{g^2}\right)^2 m^2 \cos^2\theta \sin^2\theta$$

avec $h\nu = g\beta H_0$ $\qquad g^2 = g_\parallel^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta$

$m = I, I-1, \ldots -I$

et $\qquad K^2 g^2 = A^2 g_\parallel^2 \cos^2\theta + B^2 g_\perp^2 \sin^2\theta$

Quand on remplace K^2, il reste un terme en $m^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$, qui a tendance à rendre les écarts plus grands pour les champs forts quand il est prépondérant. Lorsqu'on est loin de cet axe, les composantes sont plus écartées du côté des champs faibles. Lorsque g est très anisotrope, la variation de l'étendue ΔH du spectre hyperfin est également complexe, augmentant tout d'abord à partir de $g_\parallel$, comme $\Delta H = \frac{7K}{g}$, puis diminuant brusquement près de l'axe de $g_\perp$, pour s'inverser comme on l'a vu. On verra ce comportement, dans un cas extrême, dans $Cu_2O : Co^{2+}$. Comme pour Cu^{++} on a une courbe, lieu des points $g_\parallel$, $g_\perp$ qui se rapproche plus ou moins d'une ellipse. Pour un α donné, $g_\parallel$ et $g_\perp$ sont fonction de $\frac{\delta}{\Delta}$ (fig. 3.11). On a tracé en traits pleins ces courbes pour $\alpha = -1$ et $\alpha = -\frac{3}{2}$.

Lorsqu'on introduit la perturbation des niveaux excités, il y a une légère différence entre une distorsion trigonale ou tétragonale, mais elle n'est pas importante. Faute de données optiques pour discuter le cas $Cu_2O : Co^{2+}$, le développement de ces termes ne se justifie pas ici.

3.4. O^-, S^-, Se^- DANS UN ENTOURAGE CRISTALLIN CUBIQUE.

Ce problème de la configuration p^5 (trou p sur un ion chalcogène X) se traitera comme celui de la configuration d^9 dans un champ tétraédrique.

Formellement on aura un trou p, non seulement pour les centres X^-, mais également pour les centres correspondant à une molécule halogène ayant capté un électron, par exemple les centres V_K (par exemple Cl_2^-), ou des centres comportant deux halogènes différents ($ClBr^-$, par exemple), ainsi que pour les molécules de chalcogènes ayant capté un électron (O_2^-, S_2^- et Se_2^- et les combinaisons plus compliquées des chalcogènes entre eux). Cependant dès que la symétrie de l'ion libre lui-même n'est plus sphérique, mais linéaire, la symétrie du défaut dans le cristal ne sera plus cubique. Il en est de même si l'ion est plus petit que l'anion de l'hôte : il peut se placer en dehors du centre ("off-center ion") ; un cas encore plus fréquent est celui où intervient un effet JAHN-TELLER important. Nous traiterons donc à nouveau le problème du champ cubique avec et sans distorsion.

Un champ cubique ne lève pas la dégénérescence orbitale triple des niveaux p. Dans un champ octaédrique (groupe O ou O_h) les fonctions p correspondent à une représentation Γ_4 ; dans un champ de symétrie tétraédrique (T_d), elles correspondent à une représentation Γ_5.

Nous avons vu précédemment, pour Γ_5, qu'à un niveau triplet pouvait être associé un moment orbital fictif $\tilde{l} = 1$, à condition de multiplier tous les éléments de matrice de l par un facteur $\alpha = -1$. C'était une application particulière de l'isomorphisme p^n : pour le calcul des niveaux d'énergie, on a une

analogie formelle entre les configurations t_2^n et p^{6-n} pour le calcul des interactions coulombiennes avec le champ cristallin et l'interaction spin-orbite[67][68]. Il n'en est pas de même de l'interaction ZEEMAN, puisque le terme correspondant de l'hamiltonien de spin (avec L réel) est $-L_z + 2S_z$ pour (d^9) et $+L_z + 2S_z$ pour ^2P (p^5).

Comme dans les expressions de W_A, W_B, W_C nous avons donné les expressions de $g_{||}$ et $g_{\perp}$ en séparant les contributions orbitales (avec un coefficient de réduction k) et de spin (g_s), il suffit en principe de remplacer les k par - 1 pour avoir les expressions correctes.

Avec $|k| = 1$, $\theta = \frac{\pi}{2} - \delta$ et $\operatorname{tg} 2\theta = -\frac{\sqrt{2}\,\lambda}{(\Delta + \frac{\lambda}{2})}$ on retrouve les expressions de HAGSTON[6] pour W_B :

$$g_{||} = 2 \sin^2 \theta$$
$$g_{\perp} = 2 (\sin^2 \theta + \sqrt{2} \sin \theta \cos \theta)$$

pour W_A $g_{||} = 2 \cos^2 \theta$
$$g_{\perp} = 2 \cos^2 \theta - \sqrt{2}\, k \sin \theta \cos \theta$$

pour W_C $g_{||} = 4$
$$g_{\perp} = 0$$

Ces expressions peuvent être retrouvées directement[69][70].

On peut inclure l'effet de la covalence dans $g_{||}$ et $g_{\perp}$ par des paramètres de réduction orbitale $k_{||}$ et $k_{\perp}$, et pour W_B :

$$g_{||} = 2 \{\sin^2 \theta + \cos^2 \theta (1 - k_{||})\}$$
$$g_{\perp} = 2 \{\sin^2 \theta + \sqrt{2}\, k_{\perp} \sin \theta \cos \theta\}$$

Les k dépendent des coefficients des fonctions d'onde de l'ion du centre et des voisins.

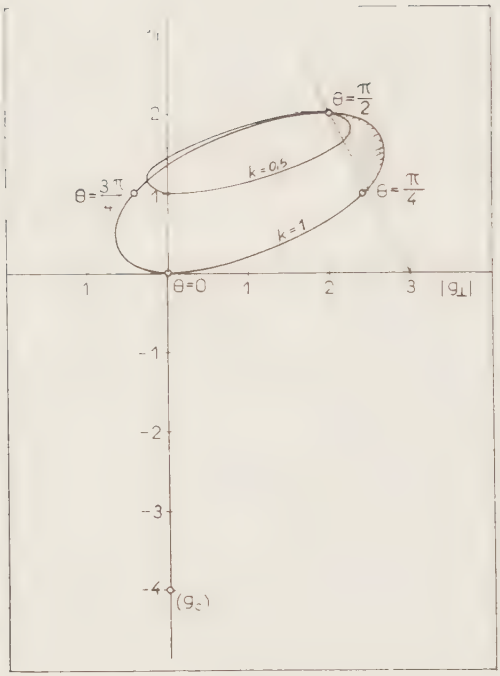


Figure 3.12. Lieu des points ($g_{\parallel}$, $g_{\perp}$) pour les trois doublets issus d'une configuration p^5 dans un champ cristallin cubique. La zone hachurée correspond à $\bar{g} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3} \geqslant 2$.

Pour W_A et W_B, on aura à nouveau une ellipse dérivée de celle de la figure (3.7). Lorsque $|k|<1$, cette ellipse, en s'aplatissant, tend à se confondre avec la droite horizontale ($g_{||} = 2$, $0 < g_{\perp} < 2$) correspondant à $|k| = 0$. Nous avons tracé cette ellipse sur la figure pour $k = 1$ et $k = 0,5$. On voit que pour $\theta < \frac{\pi}{2}$, mais proche de $\frac{\pi}{2}$ ($\lambda \ll \Delta$), $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{||} + 2g_{\perp}) > 2$ (la condition $\bar{g} > 2$ correspond à la zone hachurée sur la fig. 3.12).

En développant au second terme en δ ($\delta = \frac{\pi}{2} - \theta \sim \frac{\lambda}{\sqrt{2}\,\Delta}$)

$$g_{||} = 2\cos^2\delta = 2(1 - \delta^2)$$

$$g_{\perp} = 2(\cos^2\delta + \sqrt{2}\sin\delta\cos\delta) = 2(1 + \sqrt{2}\delta - \delta^2)$$

et

$$g_{\perp} - g_{||} = 2\sqrt{2}\,\delta = 2(\tfrac{\lambda}{\Delta})$$

$$g_{||} = 2(1 - \tfrac{1}{2}(\tfrac{\lambda}{\Delta})^2)$$

Ces relations sont vérifiées par tous les centres associés à X^- ($X^- = O^-$, S^- ou Se^-) dans les halogénures alcalins[10, 11], les centres V_1 dans les chalcogénures alcalino-terreux (composés II_A-VI)[69][73], les composés II-VI[74-80] pour les centres associés à des trous piégés sur le soufre ou le sélénium, et même pour les radicaux SO_2^-, SO_3^-, S_3^- dans les halogénures alcalins[83-84] ou les radicaux organiques comportant du soufre[81-82].

En général $\Delta g_{\perp} \simeq 0,10$ et $\Delta g_{||} \simeq 0,01$ au moins.

Au contraire, l'état fondamental des trous p situés sur des ions moléculaires (O_2^-, S_2^-, SO^-)[85-89] correspond à W_C, et pour $k \simeq 1$, $g_{||} \simeq 4$ et $g_{\perp} \simeq 0$.

3.5. L'EFFET JAHN-TELLER SUR UN TRIPLET ORBITAL.

Les résultats trouvés pour Cu^{++} et S^- dans un entourage tétraédrique sont valables à condition d'admettre deux hypothèses :

1) L'influence de l'environnement sur les fonctions d'onde de l'ion peut être décrite par un champ cristallin statique.

2) Si l'ion paramagnétique a la même charge que l'ion diamagnétique qu'il remplace, la symétrie du champ cristallin ne varie pas.

Ceci n'est pas toujours justifié, en particulier si l'état fondamental de l'ion paramagnétique ou d'une molécule est dégénéré. Dans ce cas, JAHN et TELLER[90][91] ont montré que le système est instable, au moins suivant un déplacement des noyaux qui lève la dégénérescence. Ceci se comprend si l'on admet que l'effet STARK ne modifie pas le centre de gravité d'un multiplet. Il y a donc forcément un des sous niveaux dont l'énergie va être inférieure, en appliquant un champ (par exemple cristallin) axial. La seule exception est la molécule linéaire. Si l'on tient compte de la dégénérescence de spin, le même théorème d'existence de l'effet JAHN-TELLER (J.T.) s'applique, avec une exception supplémentaire, les doublets de KRAMERS[92]. Dans les cas que l'on va examiner les approximations 1) et 2) seront remplacées par 1') et 2').

1') Le champ cristallin est dynamique et non plus statique ; il conserve la même symétrie. C'est l'effet J.T. dynamique.

2') L'approximation du champ statique reste valable, mais la symétrie est plus faible. C'est l'effet J.T. statique. Dans ce cas, on se place dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (B.O.)[93] et les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER seront des produits des fonctions électroniques et nucléaires vibrationnnelles.

3.5.1. L'approximation de BORN-OPPENHEIMER[93].

BORN et OPPENHEIMER (1927) ont montré que les solutions approchées pouvaient être de la forme :

$$\Psi(q\ ;\ Q) = \psi(q,\ Q)\ \chi\ (Q)$$

- où q est la coordonnée de l'électron de l'ion ou des complexes considérés,
- et le paramètre Q représente les coordonnées de vibration du réseau ;

- $\psi(q ; Q)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un Q donné, et satisfaisant l'équation de SCHRÖDINGER :

$$H_e\ (q ; Q)\ \psi\ (q ; Q) = E_e\ (Q)\ \psi\ (q ; Q)$$

où $E_e(Q)$ est l'énergie électronique pour Q fixé, pour l'ensemble des valeurs de Q.

$H_e(q ; Q)$ est l'hamiltonien électronique (ici, sans couplage spin-orbite).

$$H_e\ (q ; Q) = \sum_i\ (\frac{p_i^2}{2m}) + V(q ; Q)$$

où $V(q ; Q)$ est l'énergie potentielle totale en fonction de q, et de Q.

Les p_i sont les moments conjugués aux q_i. Les $\psi(q ; Q)$ sont normés en intégrant seulement sur q : $\int \psi^* \psi\ dq = 1$.

Les fonctions d'onde vibrationnelles $\chi(Q)$ satisfont l'équation vibrationnelle :

$$\left| U_e(Q) + \sum_\nu\ (P_\nu^2 / 2M_\nu) \right|\ \chi(Q) = \xi_x(Q)$$

où, pour un mode ν, P_ν est le moment conjugué à Q_ν, et M_ν est la masse ionique associée à ν.

ξ_x est la valeur propre vibrationnelle, et $U_e(Q)$ est donné par :

$$U_e(Q) = E_e(Q) + \int \varphi^*\ (q ; Q) \sum_\nu\ (P_\nu^2 / 2M_\nu)\ \varphi(q ; Q)\, dq$$

La valeur d'expectation d'un opérateur électronique O, avec les vecteurs propres $\Psi(q, Q)$ produits de B.O., est donné par :

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \int \chi^*(Q)\ O(Q)\ \chi(Q)\ dQ$$

$O(Q)$ étant l'élément de matrice :

$$O(Q) = \int \psi^*(q ; Q)\ O\psi(q ; Q)\ dq$$

La valeur d'expectation d'un opérateur O(Q) pour un vecteur propre du système couplé est donc la valeur moyenne O(Q) multipliée par les "poids" $|\chi(Q)|^2$.

En particulier, lorsque $|\chi(Q)|^2$ est centré sur $Q = Q_C$, $\langle\Psi|O|\Psi\rangle$ est différent de $O(Q_C)$, valeur obtenue dans l'approximation du réseau statique, sauf si $O(Q_C)$ ne varie pas sur l'extension de $|\chi(Q)|^2$ (si $|\chi(Q)|^2$ est très localisé).

La procédure employée dans la résolution consiste à calculer les valeurs et vecteurs propres électroniques pour toutes les valeurs du paramètre Q, ce qui nous donne une énergie électronique correspondant au potentiel nucléaire et permet la résolution de l'équation du mouvement de SCHRÖDINGER des noyaux.

Une condition nécessaire pour la validité de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER est que l'écart entre les niveaux électroniques doit être supérieur à $\hbar\omega$, l'énergie des phonons. Dans le cas inverse, on est obligé de résoudre le système d'équations sans pouvoir séparer les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles.

3.5.2. Effet JAHN-TELLER (J.T.) statique.

Pour définir les quantités utilisées, un modèle simple d'un niveau deux fois dégénéré (doublet orbital) est donné sur la figure 3.13 a. D'après le théorème de J.T., il existe au moins une distorsion, dont les coordonnées normales sont Q, qui sépare le niveau en deux. La pente des deux courbes n'est pas nulle à l'origine et l'énergie élastique, dans l'approximation harmonique, est proportionnelle à $(Q - Q_0)^2$ à partir d'une position d'équilibre Q_0. Il y a au moins un niveau conduisant à un minimum plus bas que le niveau du multiplet initial, puisque sous l'influence d'une perturbation de champ électrique (par exemple cristallin), le centre de gravité d'un multiplet ne change pas, au premier ordre.

L'énergie de stabilisation de J.T., E_{JT}, est définie par :

$$E_{JT} = E(0) - E(Q_0)$$

Suivant les différentes coordonnées Q du réseau, les surfaces d'énergie potentielle E_e (Q) peuvent être tracées. Les différents cas ont été examinés par VAN VLECK[94, 95], OPIK et PRICE[96], LIEHR[97], O'BRIEN[98] pour les ions de transition.

En principe, la connaissance de cette surface nous donne tous les renseignements, en particulier les Q_0 correspondant aux minima. Ceux-ci correspondent aux positions d'équilibre dans l'approximation de l'effet J.T. statique.

Pour trouver ces minima de $E_e(Q)$, il faut, en principe, connaître les dérivées $\frac{\partial E_e(Q)}{\partial Q_j}$. Mais comme :

$$E_e(Q) = \langle \varphi(q\ ;\ Q) | \mathcal{H}(q\ ;\ Q) | \varphi(q\ ;\ Q) \rangle$$

$$\frac{\partial E_e(Q)}{\partial Q} = \langle \varphi(q\ ;\ Q) | \frac{\partial \mathcal{H}(q\ ;\ Q)}{\partial Q_j} | \varphi(q\ ;\ Q) \rangle + U(Q) \frac{\partial}{\partial Q_j} \langle \varphi_Q | \varphi_Q \rangle$$

Comme les φ_Q sont normalisés, le deuxième terme de la somme est nul et :

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = \langle \frac{\partial H}{\partial Q} \rangle = \langle \frac{\partial V}{\partial Q} \rangle$$

les valeurs d'expectation de l'hamiltonien ou du potentiel électronique (FEYNMAN[99]).

Lorsqu'on fait intervenir l'énergie de vibration des ions on peut avoir toutes les situations intermédiaires entre une correction apportée au cas précédent[98][100], dans laquelle l'approximation de B.O. est valable, et le cas de l'effet dynamique, où cette approximation n'est souvent plus valable.

- Si $E_{JT} \gg \hbar\omega$, on sera dans le cas d'un effet J.T. fort ;
- Si $E_{JT} \ll \hbar\omega$, on sera dans le cas d'un effet J.T. faible ou moyen, et on aura toujours un effet J.T. dynamique.

Lorsqu'on introduit le couplage spin-orbite dans l'hamiltonien $H_e(q, Q)$, les surfaces d'énergie $E_e(Q)$ sont modifiées. Par exemple, pour $S = \frac{1}{2}$, on aura deux doublets de KRAMERS dont les surfaces d'énergie correspondent aux courbes.

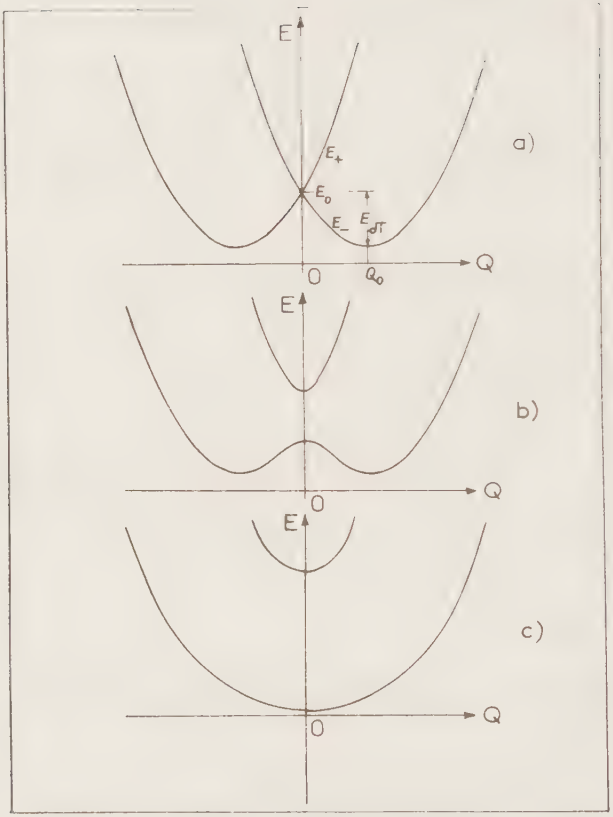


Figure 3.13. Effet JAHN TELLER sur un doublet dégénéré. Dans a), le couplage spin-orbite est nul.

Dans b) et c), il est différent de zéro; on a les cas (avec S = 1/2).

b) $E_{JT} \gg \lambda L.S$

c) $E_{JT} \ll \lambda L.S$

Pour b (fig. 3.13), le couplage spin-orbite est plus faible que E_{JT}, et pour c (fig. 3.13) il est plus grand. Dans ce cas, la configuration symétrique (Q = 0) correspond au minimum : le couplage spin-orbite a "stabilisé" une configuration symétrique envers une distorsion J.T.

3.5.3. Effets J.T. dynamiques.

Si l'on tient compte des effets de l'énergie cinétique des ions, c'est-à-dire que le réseau n'est plus considéré comme statique, on aura l'effet J.T. dynamique.

Il existe deux types d'effets considérés comme dynamiques :

- le premier type dérive de l'effet J.T. statique. En général il existe plusieurs positions d'équilibre Q_e, surtout pour des réseaux à symétrie élevée. A basse température on observe un effet statique, mais lorsque la température s'élève, le complexe ou le défaut va se réorienter et osciller entre les différentes positions d'équilibre. Ceci a été le premier effet dynamique observé dans $ZnSiF_6$, 6 H_2O : Cu^{++} (101) (102) (103).
  C'est également la situation observée pour les différents défauts reliés à S^- dans les II-VI (cf. Chap. 3.4.).

- le deuxième type correspond aux cas pour lesquels l'approximation de B.O. n'est plus valable. Il y a interaction avec les états vibrationnels du système, et on résoud directement le système couplé d'équations de SCHRÖDINGER :

$$\mathcal{H}(p, q, P, Q)\ \Psi(q, Q) = \xi\Psi(q, Q)$$

où $\mathcal{H}$ contient l'énergie cinétique des noyaux :

$$\mathcal{H}(p, q, P, Q) = \sum_{\nu}(P_{\nu}^2/2M_{\nu}) + \sum_{i}(P_i^2/2m) + V(q, Q)$$

Cet hamiltonien vibrationnel a la symétrie du potentiel au site du complexe, puisque l'énergie potentielle totale V(q, Q) a cette symétrie, par rapport à un changement simultané des coordonnées électroniques q et des déplacements Q à partir de la

configuration symétrique. Par conséquent, les valeurs et vecteurs propres peuvent être classés suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie, et ce qui est plus important, ont un degré de dégénérescence correspondant aux dimensions de ces représentations. Il n'y a donc pas, comme l'a montré HAM[104][105][106] de levée de dégénérescence des états vibrationnels qui appartiennent à la même représentation irréductible du groupe de la configuration symétrique.

Le calcul d'un défaut dans un cristal est en général réduit à celui d'une molécule, le défaut (ion paramagnétique, par exemple) et ses proches voisins d'une part, à cause de la complexité du problème réel, et d'autre part, parce que, comme dans le cas de la théorie du champ cristallin statique pour un ion paramagnétique, la plupart des propriétés sont déjà déterminées par la symétrie du champ cristallin.

3.5.4. Application aux cas des électrons p et d dans un champ cubique T_d ou O_h.

Aussi longtemps que l'on se limite à des électrons p et d, les états sont au plus trois fois dégénérés dans un champ cubique.

Après avoir passé rapidement sur le cas d'un doublet orbital Γ_3, nous explicitons le cas d'un triplet Γ_5 (le traitement d'un triplet Γ_4 est le même, mais comme nous aurons des configurations ^2D et ^2P, le niveau fondamental sera toujours $^2\Gamma_5$) ou T_2.

Pour trouver si un mode de vibration de symétrie Γ' lève la dégénérescence d'un niveau Γ, on vérifiera que le produit $\Gamma^* \times \Gamma \times \Gamma'$ contient la représentation unité (Γ_1 correspond au "breathing mode" et ne fait que déplacer le niveau Γ).

Les modes normaux et les représentations de T_d ont été portés sur la figure 3.14 pour la symétrie T_d.

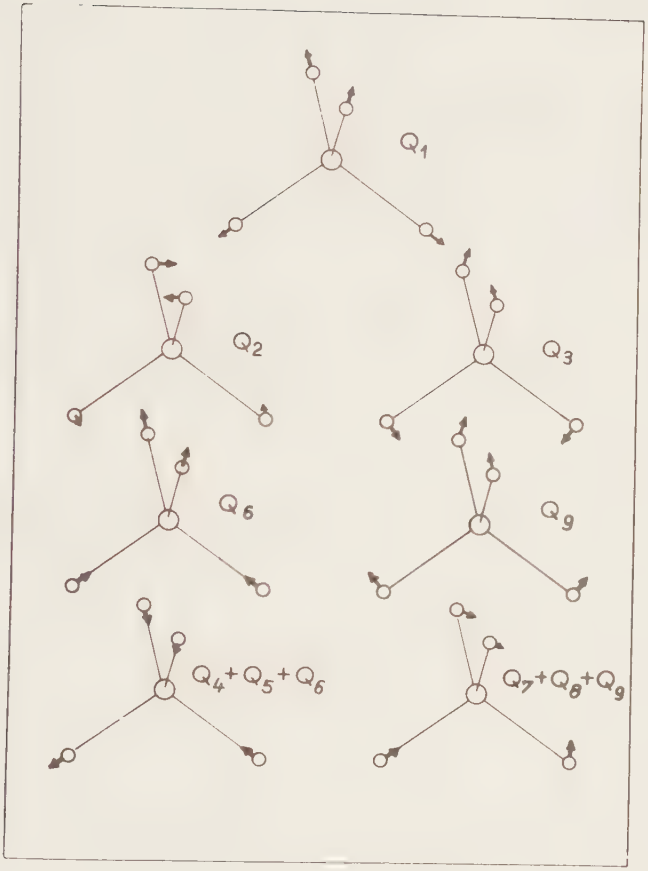


Figure 3.14. Modes normaux d'une molécule AB_4, dont la symétrie correspond au groupe T_d.

Doublet orbital Γ_3

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.1., Γ_3 n'est pas magnétique ; ceci est une conséquence du fait que $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ ne contient que les représentations $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$. Cette décomposition nous montre également que les phonons de symétrie Γ_5 n'interviennent pas dans l'étude du doublet orbital Γ_3, et que les états fondamentaux seront des doublets vibrationnels (Γ_3) ou des singulets vibrationnels (Γ_1 ou Γ_2). La dégénérescence du doublet ne peut être levée que par un défaut local de la symétrie, due à une tension ou des défauts ponctuels par exemple.

Expérimentalement, on peut voir successivement, d'après l'ordre décroissant du rapport $E_{JT}/\hbar\omega$ (par exemple pour $^2\Gamma_3$ issu de ^2D de Cu^{++}) :

1) Une superposition de trois spectres anisotropes de symétrie tétragonale (Effet statique suivant les trois directions équivalentes (100))

avec : $g_{\parallel} = g_1 - g_2$ (pour $^2\Gamma_3$: $g_1 = g_s - \frac{4\lambda}{\Delta}$

$g_{\perp} = g_1 + g_2$ et $g_2 = -\frac{4\lambda}{\Delta}$)

et : $A_{\parallel} = A_1 - A_2$

$A_{\perp} = A_1 + A_2$

2) Un spectre isotrope avec :

$g_{\parallel} = g_{\perp} = g_1$

et : $A_{\parallel} = A_{\perp} = A_1$

correspondant à un singulet vibrationnel.

3) Un spectre anisotrope correspondant à un doublet vibrationnel, avec un spectre donné par :

$g_{\parallel} = g_1 - q\, g_2$ et $A_{\parallel} = A_1 - q\, A_2$

$g_{\perp} = g_1 + q\, g_2$ $A_{\perp} = A_1 + q\, A_2$

q étant un facteur de réduction que l'on peut calculer à partir des fonctions d'onde vibrationnelles.

4) Enfin, si le défaut est fortement couplé au réseau, avec absorption et émissions de phonons, on peut avoir un temps de relaxation spin-réseau suffisamment faible pour avoir un spectre isotrope pour un doublet comme en 2). Ces spectres ont été observés en particulier pour Sc^{2+} dans $Ca\ F_2$ et $Sr\ F_2$ [107] [108] et Cu^{2+} dans MgO [109].

L'effet JAHN-TELLER pour un triplet orbital.

On aura les décompositions :

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

Ces niveaux sont magnétiques, ce qui provient de la présence de Γ_4, (dont les moments orbitaux sont une représentation) dans la décomposition, et $\tilde{g}_1 = \alpha g_L \neq 0$ (avec $g_L = k$, le facteur de réduction dû à la covalence), et par conséquent, $\lambda \vec{L}.\vec{S} = \alpha\lambda(\vec{L}.\vec{S})$. Pour $^2\Gamma_5$ de ^2D de Cu^{++}, on avait $\alpha = -1$.

Les bases choisies peuvent être $|\pm \tilde{1}>$, $|\tilde{0}>$ ($|\tilde{1}_z>$) ou des fonctions réelles ψ_x, ψ_y, ψ_z avec :

$$|\pm \tilde{1}> = \mp \frac{\psi_x \mp i\psi_y}{\sqrt{2}} \qquad ; \qquad |\tilde{0}> = \psi_z$$

pour : $^2\Gamma_5(^2D)$, $\psi_x = yz$, $\psi_y = zx$ et $\psi_z = xy$

Le facteur de LANDE sera donné par :

$$g(\tilde{J}) = \frac{1}{\tilde{J}(\tilde{J}+1)} \{\tilde{g}_1 (\tilde{1}.\tilde{J}) + g_s(S.\tilde{J})\}$$

$$= \frac{1}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)} \left[\tilde{g}_1\{\tilde{J}(\tilde{J}+1) + 2 - S(S+1)\} + g_s\{\tilde{J}(\tilde{J}+1) + S(S+1) - 2\}\right]$$

La présence de Γ_3 et Γ_5 dans la décomposition montre également que l'on peut avoir couplage avec deux modes de réseau.

On admettra tout d'abord que le couplage spin-orbite est petit devant E_{JT}.

Couplage avec $\Gamma_3(E)$.

La séparation dans une symétrie cubique, par des distorsions correspondant à Q_θ et Q_ε (qui se transforment comme des représentations de Γ_3) est décrite par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \, J + V\left[Q_\theta \, \xi_\theta + Q_\varepsilon \, \xi_\varepsilon\right]$$

où $\mathcal{H}_0$ est donné par :

$$\mathcal{H}_0 = E_0 + \left(\tfrac{1}{2}\mu\right) \left[P_\theta^2 + P_\varepsilon^2 + \mu\omega^2 (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2)\right]$$

(Les ξ_θ, ξ_ε correspondant ici aux U_θ, U_ε)

J est la matrice unité 3 x 3, et pour les ξ on doit former des représentations de Γ_3 à partir du triplet dégénéré (ψ_{yz}, ψ_{zx} et ψ_{xy}).

Sous forme de matrices :

$$\xi_\theta = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \xi_\varepsilon = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Comme ces matrices sont diagonales, $\mathcal{H}$ ne mélange pas les états entre eux. Les vecteurs propres de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} - \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{vibrationnel}} = \mathcal{H}_v$$

sont de la forme : $\Phi_i = \psi_i \Psi_i$ avec i = x, y, z.

où les ψ_i sont des fonctions électroniques, Ψ_i les fonctions nucléaires. Ces trois solutions sont orthogonales et on aura un triplet vibrationnel Γ_5. (On aura de même un triplet Γ_4 vibrationnel en partant d'un triplet Γ_4 orbital).

Les surfaces d'énergie seront des paraboloïdes dont les sommets seront en :

$$Q_{\theta i} = -\frac{V_E \, e_{i\theta}}{\mu\omega^2} \quad ; \quad Q_{\varepsilon i} = -\frac{V_E \, e_{i\varepsilon}}{\mu\omega^2}$$

et $E_{JT} = V_E^2 / 2\mu\omega^2$. Les configurations stables correspondent à des élongations tétragonales.

$e_{i\theta}$, $e_{i\varepsilon}$ sont les éléments de matrice diagonaux de ξ_θ et ξ_ε pour $i = x, y, z$.

Les solutions Φ_{in} seront :

$$\Phi_{in} = \psi_i F_{n_\theta}\left[Q_\theta + \left(\frac{V_E\, e_{i\theta}}{\mu\omega^2}\right)\right] F_{n_\varepsilon}\left[Q_\varepsilon + \left(\frac{V_E\, e_{i\varepsilon}}{\mu\omega^2}\right)\right]$$

et les valeurs propres

$$E_{in} = E_0 - E_{JT} + (n_\theta + n_\varepsilon + 1)\,\hbar\omega$$

où : n_θ, $n_\varepsilon = 0, 1, 2, 3, \ldots$

$F_n(y)$ sont les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension, pour l'énergie $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$.

A l'aide des fonctions solutions, nous pouvons calculer les éléments de matrice des différents opérateurs intéressants du point de vue de la résonance paramagnétique.

Avec : $\Phi_{in} = \psi_i \Psi_{in}$ où $n = n_\theta$ ou n_ε,

. Si un opérateur O_{od} n'est pas diagonal :

$$\langle \Phi_{in} | O | \Phi_{jn'} \rangle = \langle \psi_i | O_{od} | \psi_j \rangle \langle \psi_{in} | \psi_{jn'} \rangle$$

$$= \langle F_{in_\theta} | F_{jn'_\theta} \rangle \langle F_{in_\varepsilon} | F_{jn'_\varepsilon} \rangle$$

. Pour des opérateurs O_d diagonaux dans la représentation ψ_i, on a :

$$\langle \Phi_{in} | O_d | \Phi_{jn'} \rangle = \delta_{nn'} \langle \psi_i | O_d | \psi_j \rangle$$

et ces opérateurs ne sont pas modifiés par le couplage J.T.

Ce produit de deux produits scalaires peut être calculé.

Une interaction agissant sur un niveau peut être représentée par ses effets sur le triplet orbital ψ_i par un opérateur :

$$V = G_1 J + G_\theta \xi_\theta + G_\varepsilon \xi_\varepsilon + G_\xi T_\xi + G_\zeta T_\zeta + G_\eta T_\eta + G_x L_x + G_y L_y + G_z L_z$$

dans lequel les opérateurs électroniques T(yz, zx, xy) se transforment comme $T_2(\Gamma_5)$, les L_i se transforment comme un moment angulaire, comme $T_1(\Gamma_4)$.

Un opérateur ξ_θ, qui se transforme comme une représentation $\Gamma_3(E)$ est diagonal (O_d) et n'est pas affecté par l'effet J.T. Il aura un taux de réduction K(E) = 1, défini par exemple dans l'état fondamental par :

$$K(E) = - \langle \psi_{g\zeta} | \xi_\theta | \psi_{g\zeta} \rangle$$

Par contre, pour des opérateurs qui se transforment comme $T_1(\Gamma_4)$ et $T_2(\Gamma_5)$, les taux de réduction $K(T_1)$ et $K(T_2)$, seront différents de 1.

Pour l'état fondamental

$$K(T_1) = K(T_2) = \exp\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{E_{JT}}{\hbar\omega}\right)\right] ;$$

en particulier pour $E_{JT} \gg \hbar\omega$, $K(T_1) = K(T_2) = 0$

V, pour l'état fondamental, devient :

$$V_g = G_1 J + K(E)(G_\theta \xi_{g\theta} + G_\varepsilon \xi_{g\varepsilon}) + K(T_2)(G_\xi T_{g\xi} + G_\eta T_{g\eta} + G_\zeta T_{g\zeta})$$

$$+ K(T_1)(G_x L_{gx} + G_y L_{gy} + G_z L_{gz})$$

Les moments angulaires se transformant comme $T_1(\Gamma_4)$, la partie orbitale $\tilde{g}_1$ du facteur de LANDE tend vers zéro lorsque $E_{JT} \gg \hbar\omega$; il en est de même du couplage spin-orbite et du couplage hyperfin, à l'exception des termes de contact.

Couplage avec un mode Γ_5.

Pour un triplet couplé aux modes Q_ξ, Q_η et Q_ζ de Γ_5, on aura l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 J + V_T \left[Q_\xi T_\xi + Q_\eta T_\eta + Q_\zeta T_\zeta \right]$$

où $\mathcal{H}_0$ est donné par :

$$\mathcal{H}_0 = E_0 + (\tfrac{1}{2}\mu) \left[P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2 + \mu^2\omega^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2) \right]$$

Les opérateurs de couplage T_{2i} (i = x, y, z, correspondant aux U) ne sont plus diagonaux :

$$T_{2x} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad T_{2y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad T_{2z} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Il y a quatre minima d'énergie correspondant aux distorsions trigonales {suivant (111)}, avec les coordonnées

$$(Q_\xi^0, Q_\eta^0, Q_\zeta^0)_j = (2V_T / 3\mu\omega^2)(m_1, m_2, m_3)$$

et les états électroniques associés :

$$\psi_j = (\tfrac{1}{\sqrt{3}})(m_1\psi_\xi + m_2\psi_\eta + m_3\psi_\zeta), \quad j = 1, 2, 3, 4$$

Ce quadruplet est séparé en un singulet vibrationnel $\Gamma_1(A_1)$

$$\psi_S = \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_\xi + \psi_\eta + \psi_\zeta)$$

et un triplet vibrationnel (ψ_x, ψ_y, ψ_z)

$$\psi_x = \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (- \psi_\xi - \psi_\eta + \psi_\zeta)$$

$$\psi_y = \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (+ \psi_\xi - \psi_\eta - \psi_\zeta)$$

$$\psi_z = \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (- \psi_\xi + \psi_\eta - \psi_\zeta)$$

L'énergie E_{JT} est égale à :

$$E_{JT} = \frac{2}{3} \frac{V_T^2}{\mu\omega^2}$$

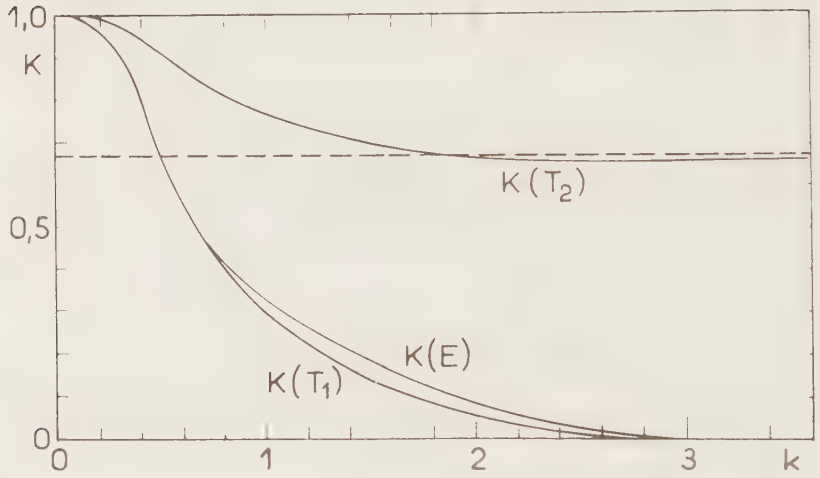


Figure 3.15. Facteurs de réduction dans le cas d'un couplage d'un niveau triplet avec un mode normal triplet

L'abscisse k est reliée à E_{JT} et à la fréquence du mode ω par $k^2 = \frac{3}{2} (E_{JT} / \hbar\omega)$. (d'après CANER et ENGLMAN (110)).

Quelle que soit la valeur de V_T, le niveau fondamental correspond toujours au triplet fondamental, Γ_4 ou Γ_5 suivant que l'on part d'un triplet orbital initial Γ_4 ou Γ_5, respectivement.

Quand $E_{JT} \gg \hbar\omega$, cependant, l'écart entre le triplet et le singulet devient très faible et on a quatre configurations équivalentes.

Les facteurs de réduction, définis comme précédemment, ont été calculés[110]. Ils ont été portés sur la figure 3.15.

Pour un couplage faible[104][111] :

$$K(E) \simeq K(T_1) \simeq \exp\left[-\left(\frac{9}{4}\right)\left(E_{JT}/\hbar\omega\right)\right]$$

$$K(T_2) \simeq \frac{1}{3}\left\{2 + \exp\left[-\left(\frac{9}{4}\right)\left(E_{JT}/\hbar\omega\right)\right]\right.$$

Contrairement au cas du couplage avec un mode Γ_3, seuls des opérateurs qui se transforment comme la représentation unité ne sont pas affectés par l'effet J.T.[112].

3.6. CONSEQUENCE DE L'EFFET JAHN-TELLER SUR LES SPECTRES OPTIQUES[113].

3.6.1. Spectres vibrationnels des états non dégénérés.

Etant donné la complexité du problème, on fait les mêmes approximations que précédemment, c'est-à-dire, on considère l'ion central et ses proches voisins (modèle quasi-moléculaire) et une seule fréquence (ω) ou plusieurs fréquences discrètes pour les phonons ou modes locaux interagissant avec les niveaux électroniques[114]. On peut alors décrire le modèle par un diagramme de coordonnées normales de configuration[115][116]. Pour définir les différentes quantités intervenant dans la suite, nous partons d'un état fondamental et d'un état excité non dégénérés entre lesquels la transition électronique est permise. La distance entre l'ion central et les proches voisins ne sera pas la même dans l'état fondamental et l'état excité. Pour une transition permise, seul le mode symétrique (représentation Γ_1) intervient, et il est justifié de considérer seulement le changement de la moyenne R des distances

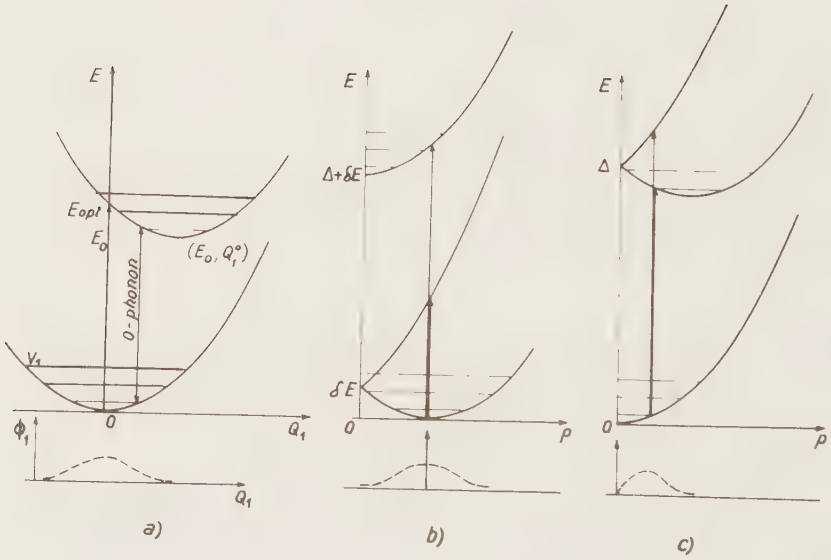


Figure 3.16. Courbes de potentiel et de fonctions de distributions de l'état fondamental Φ_1 :

a) Courbe de potentiel pour deux états non dégénérés, en fonction de la distance entre l'ion central et ses voisins Q_1;

b) Transition à partir d'un état doublet fondamental et,

c) Transition vers un état doublet excité, en fonction d'une coordonnée normale ρ .

entre l'ion central et les proches voisins. Les courbes de potentiel pour les états fondamentaux et excités seront données par V_1 et V_2 (Fig. 3.16 a). Si nous plaçons l'état d'équilibre du réseau fondamental en $Q_1 = 0$, la courbe de potentiel de l'état fondamental sera, dans l'approximation harmonique :

$$V_1(Q_1) = \frac{1}{2} \mu\omega^2 Q_1^2$$

μ étant la masse ionique associée au mode Q_1 de fréquence ω.

Le minimum de $V_2(Q_1)$ sera déplacé de $R = Q_1^0$. En admettant les mêmes fréquence et masse associée pour l'état excité, on aura une deuxième parabole identique à la première, décalée verticalement de E_0 en Q_1^0 et :

$$V_2(Q_1) = E_0 + \frac{1}{2} \mu\omega^2 (Q_1 - Q_1^0)^2$$

A T = 0° K, en négligeant la vibration du point zéro, l'absorption optique se fera pour une énergie $E_{opt} = E_0 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 (Q_1^0)^2$ (Transition verticale de FRANCK-CONDON[117][118]) ; le système se relaxe jusqu'au point (E_0, Q_1^0), et l'émissions radiative se fait avec une énergie :

$$E_{émission} = E_0 - \frac{1}{2} \mu\omega^2 (Q_1^0)^2.$$

Pour connaître les intensités d'oscillateur, il faut considérer les éléments de matrice d'un moment de transition (dipolaire $\vec{P}$, par exemple) entre les deux états dans l'approximation de B.O. (Les fonctions d'onde sont des produits : ψ électroniques $\times$ ψ vibrationnelle) :

$$P_{12}^{(v)} = \langle \psi_1 \varphi_1 | \vec{P} | \psi_2 \varphi_2 \rangle = P_{12}^{(e)} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

où $P_{12}^{(v)}$ est l'élément de matrice vibrationnel et $P_{12}^{(e)}$ l'élément de matrice électronique :

$$P_{12}^{(e)} = \langle \psi_1 | \vec{P} | \psi_2 \rangle$$

si $\vec{P}$ n'agit pas sur les fonctions nucléaires (ce que l'on admettra)

Si on introduit la vibration du point zéro, on aura une extension de la fonction d'onde, donc de la densité d'états suivant l'axe des Q, et par conséquent des bandes d'absorption et d'émissions larges, déjà à 0° K. Si Q_1^0 est grand, on excite une grande quantité de phonons Γ_1, et les profils sont gaussiens.

Si le couplage est faible, et Q_1^0 suffisamment petit pour que les fonctions d'onde vibrationnelles dans les états excité et fondamental se recouvrent, on peut observer la transition à 0 phonon, correspondant à une énergie E_0, en absorption et en émission.

En absorption, du côté des grandes énergies à partir de E_0, on voit la succession des transitions avec 1, 2, 3, ... quanta de vibration du niveau excité. En émission, on voit la suite des transitions avec 1, 2, 3, ... quanta de vibration du mode associé au niveau fondamental, du côté des petites énergies par rapport à E_0.

La probabilité de transition de la $m^{ième}$ transition vibrationnelle sera donnée par une distribution de POISSON :

$$|P_{12}^{(v)}(m)|^2 = |P_{12}^{(e)}|^2 \, e^{-S} \frac{S^m}{m!} \quad \text{où } S = \frac{E_{opt} - E_0}{\hbar\omega} \quad \text{est le}$$

facteur de HUANG et RHYS[119].

Lorsque S est grand, cette distribution peut être approchée par une loi gaussienne.

Avec un état vibrationnel initial (correspondant à un oscillateur harmonique) :

$$\varphi_1(Q_1) = \alpha^{1/2} (4\pi)^{-1/4} \exp\left(-\frac{\alpha^2 Q_1^2}{2}\right)$$

$\alpha = \left(\frac{\mu\omega}{h}\right)^{1/2}$, et la constante de couplage $A = Q_1^0 \mu\omega^2$, la section efficace d'absorption pour $h\nu$ sera :

$$\sigma(h\nu) = c|P_{12}^{(e)}|^2 \frac{\alpha h\nu}{2\pi^{1/2} A} \exp - \left(\frac{\alpha^2 (h\nu - E_{opt})^2}{A^2}\right)$$

c étant une constante.

On aura un maximum à $h\nu = E_{opt}$ et une largeur à mi-hauteur de $2A(\{\ln 2\}/\alpha)^{1/2}$ (120).

3.6.2. Spectres vibrationnels des états dégénérés soumis à un effet JAHN-TELLER(121).

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, une transition permise ne peut exciter qu'un seul mode : le mode symétrique. Inversement, une transition électronique ne peut s'accompagner que d'un seul mode, qui rend la transition permise(121).

Si un état dégénéré est soumis à un effet J.T., plusieurs modes non symétriques peuvent être excités, mais ces modes correspondent à des modes symétriques dans le groupe de symétrie déformé par l'effet J.T. Ceci est une complication qui s'ajoute au fait que dans un défaut ponctuel dans un cristal, les modes qui interviennent correspondent à des modes locaux, dont la fréquence est différente de celle des modes du réseau.

Dans l'approximation ci-dessous, on ne considère que l'effet J.T. statique ou quasi-statique. Ceci est souvent justifié : les mesures optiques sont rapides (10^{15} Hz) et les mesures r.p.e. lentes (10^{10} - 10^{11} Hz) par rapport aux fréquences ω (10^{13} Hz) des phonons.

Transition à partir d'un niveau deux fois dégénéré.

L'exemple classique est Cu^{++} dans un champ octaédrique, figure 3.16 b (122)(123).

Le niveau $\Gamma_3(E)$ interagit fortement avec le mode Q_1, qui ne fait que déplacer les niveaux et le doublet $\Gamma_3(Q_2\ Q_3)$. Le triplet Γ_5 est peu séparé, et il est identifié à un niveau non dégénéré dans ce cas.

Au lieu d'une parabole dans l'état fondamental, on en aura deux et les transitions à 0° K seront centrées sur les énergies $4\delta E$ et $\Delta + 2\delta E$; les profils seront gaussiens pour $\delta E \gg \hbar\omega$.

3.6.2.1. Transition vers un niveau deux fois dégénéré à partir d'un niveau non dégénéré[124][125].

Dans le cas inverse du précédent (Fig. 3.16 c), on pourrait s'attendre à ne voir qu'une transition. En fait, la fonction d'onde vibrationnelle de l'état fondamental (du singulet) est :

$$\varphi_0 = \alpha\pi^{-1/2} \exp\left[-\frac{\alpha^2\rho^2}{2}\right]$$

et la fonction de distribution $P(\rho)$ suivant la coordonnée ρ est :

$$P(\rho)\, d\rho = 2\,\alpha^2\rho \exp\left[-\alpha^2\rho^2\right] d\rho$$

dont le maximum n'est pas en $\rho = 0$, mais en $\rho = (2\alpha)^{-1/2}$

Le profil de la bande sera à nouveau donné par la section efficace :

$$\sigma(h\nu) \propto h\nu|E| \exp\left(-\frac{\alpha^2E^2}{A^2}\right)$$

où $E = E_{opt} - h\nu$

L'enveloppe de la structure vibrationnelle sera un doublet, avec une séparation de

$$\frac{2^{1/2}A}{\alpha} = 2(\hbar\omega\ \delta E)^{1/2}$$

entre les maxima.

Lorsque la température augmente, la séparation du doublet augmente. On a surtout observé de tels spectres pour Fe^{2+} dans un entourage tétraédrique (transitions $^5T_2(\Gamma_5) \rightarrow {}^5E(\Gamma_3)$).

Transitions vers, ou à partir de triplets[126][127].

De manière analogue on verra un triplet, enveloppe de la structure vibrationnelle. Néanmoins l'effet est généralement plus faible (en r.p.e., on a presque toujours des effets dynamiques, $\delta E = E_{JT} \simeq \hbar\omega$), et on ne résout pas le triplet. Lorsque le couplage est faible, la raie à 0 phonon est visible (cas des ions de transition 3d).

Avec une distorsion Γ_3, les structures ont été résolues pour les cas où le couplage spin-orbite λ était élevé et :

$$\lambda \gg \delta E \gtrsim \hbar\omega$$

C'est le cas des centres F dans CsF[128] et des centres associés à des ions 4d et 5d. On a également pu résoudre les spectres dus aux transitions $s^2 \rightarrow sp$ des centres couplés avec des modes Γ_5, dans KCl : Tl^+, KCl : Pb^{2+} [129-134].

Dans ce dernier cas, la séparation entre les composantes externes sera donnée par :

$$\left[6\delta E\ h\omega_{T_2} \Big/ \coth\left(\frac{\hbar\omega_{T_2}}{2kT}\right)\right]^{1/2}$$

avec $\delta E = 2B^2 \Big/ 3\mu\omega^2_{T_2}$

où ω_{T_2} et $B\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_{T_2}}\right)^{1/2} \simeq 10^4\ cm^{-1}$, sont les fréquences et les constantes de couplage associés au mode $\Gamma_5(T_2)$.

Dans tous les cas, l'effet J.T. dynamique se traduit par les facteurs de réduction sur tous les éléments de matrices où intervient le moment orbital, donc le couplage spin-orbite et l'effet ZEEMAN. Les cas (II-VI : Cu^{++} par exemple) où les facteurs de réductions nécessaires étaient anormalement bas pour être expliqués par la covalence ont pu être expliqués depuis par l'effet J.T.

CHAPITRE 4

LES STRUCTURES TETRAEDRIQUES

Les composés que nous avons étudiés ont tous des structures tétraédriques. C'est le cas des sous-réseaux de la cuprite. Les halogénures de cuivre et les composés ternaires sont des composés tétraédriques au sens propre. Après la cristallochimie de ces structures, nous passerons rapidement en revue les résultats obtenus sur les semi-conducteurs II-VI, III-V, et IV-IV. En raison du nombre des travaux effectués sur ces composés, cet exposé est volontairement limité, et forcément incomplet.

4.1. Cristallochimie des structures tétraédriques normales.(1)

Les structures tétraédriques sont caractérisées par des liaisons tétraédriques. Une structure est appelée structure tétraédrique normale quand chaque atome de la structure a quatre proches voisins situés au sommet d'un tétraèdre. Lorsque les quatre sommets du tétraèdre ne sont pas tous occupés par des atomes, on a des structures tétraédriques déficitaires.

Lorsqu'on examine l'ensemble des structures tétraédriques on remarque qu'une concentration en électrons de valence correcte est une condition nécessaire mais pas suffisante d'existence d'une structure tétraédrique.

Il existe bien d'autres structures dans lesquelles des atomes ont des coordinations tétraédriques, par exemple O dans Cu_2O, mais il ne s'agit pas de structures tétraédriques au sens propre; les angles O-Cu-O sont de 180° au lieu de 109°4, qui est l'angle entre deux grandes diagonales du cube.

Si on ne considère que le réseau des ions oxygène, la structure de chaque sous-réseau est tétraédrique(c'est une structure type diamant), comme pour le réseau(simple ici) des oxygènes dans la glace. Ces structures particulières sont fréquentes pour les ions I_B.

Seuls les éléments de valence ayant quatre électrons de valence peuvent partager leurs électrons avec quatre voisins.

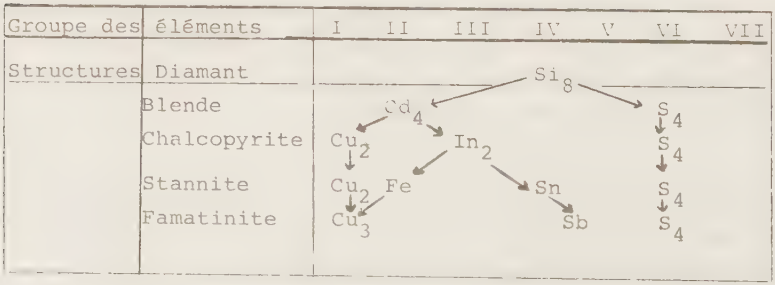
Néanmoins, il est possible d'obtenir les mêmes liaisons en formant des composés équi-atomiques de deux éléments symétriques par rapport au groupe IV sur le tableau de MENDELEIEFF, ce qui est la condition de GRIMM-SOMMERFELD.(2)

4.1.1. Règle des électrons de valence pour les structures tétraèdriques normales.

Soit un composé binaire équiatomique de GRIMM-SOMMERFELD X Y, dont chaque atome est lié à quatre voisins; pour que chaque atome soit lié à quatre autres, le nombre moyen d'électrons de valence par atome doit être de 4, ce qui s'écrit :

$\frac{e_x + e_y}{2} = 4$, où e_x et e_y désignent les nombres d'électrons de valence des atomes X et Y.

Pour passer aux composés ternaires ou quaternaires, suivant une suggestion de GOODMAN,(3) on peut employer les diagrammes de "substitutions transversales" ou "diagrammes de dédoublement". Un exemple de dérivation à partir de Si est donné sur le tableau ci-dessous :



Seul le numéro du groupe des élements est important et non pas leur période (on pourrait remplacer S par Se). La première composition mène à un composé de GRIMM-SOMMERFELD, les suivantes à des composés également de structure tétraédrique.

Pour les composés $X_m Y_n$..., la règle de GRIMM-SOMMERFELD s'écrira :

$$\frac{me_x + ne_y + \ldots}{m + n + \ldots} = 4$$

On aura successivement les composés binaires: (IV-IV), (III-V), (II-VI), (I-VII), (III_2-VI), (III_3-VII), (II-V_2), (II_3-VII_2), (I-V_3) et (I_2-VI_3).

Tous ces composés n'ont pas une structure tétraédrique en raison des règles de MOOSER et PEARSON(cf §4.1.3).Les compositions de toutes les structures tétraédriques normales possibles peuvent s'obtenir par des combinaisons simples ou multiples des dix combinaisons de bases.

4.1.2 Les liaisons tétraédriques.

En chimie quantique, on a pu montrer que dans le cas des éléments du groupe IV, les liaisons étaient disposées tétraédriquement.(4-6)

Les éléments du groupe IV ont une configuration s^2p^2 dans l'état fondamental. Dans un cristal, la configuration électronique correspond, non pas à un état divalent(p^2) mais tétravalent, un électron passant de l'orbitale s à une orbitale p. Lorsqu'on fait un calcul variationnel, on obtient une hybridation des orbitales s et p(p_x, p_y et p_z), et les états fondamentaux sont représentés par les fonctions d'onde qui sont des combinaisons linéaires indépendantes des fonctions s, p_x, p_y, et p_z.

$$\psi_{t(111)} = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$$

$$\psi_{t(1\bar{1}\bar{1})} = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_{t(\bar{1}1\bar{1})} = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_{t(\bar{1}\bar{1}1)} = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz})$$

ces quatre orbitales pointent respectivement dans les directions (111), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}1\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$).

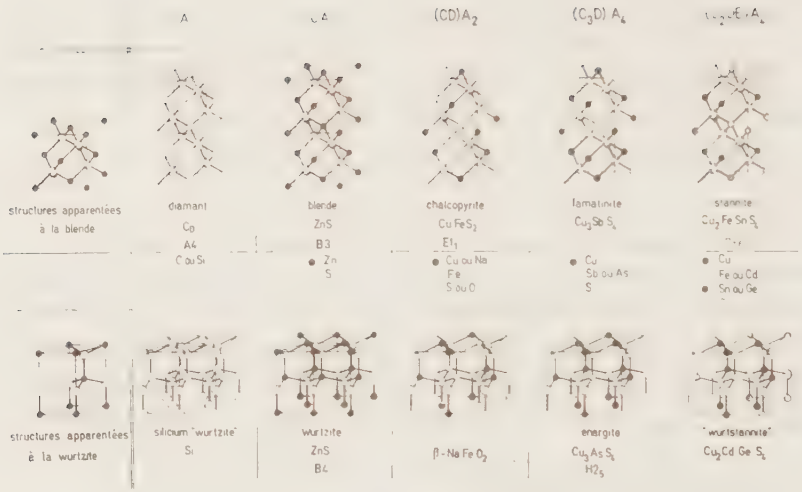


Figure 4.1. Dérivation des structures de composés ternaires et quaternaires à partir des structures blende et wartzite (figure d'après PARTHE (1)).

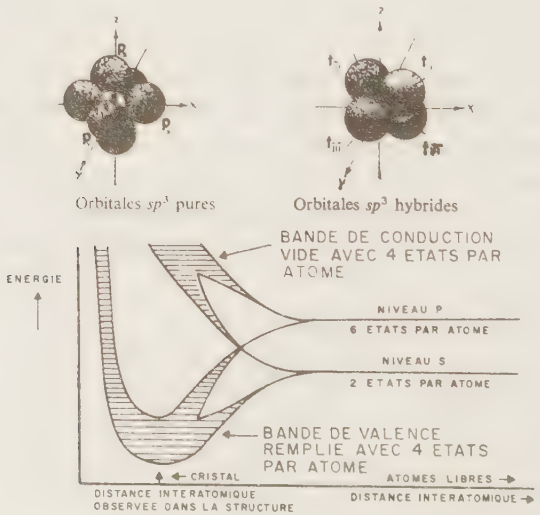


Figure 4.2. Hybridation des orbitales sp^3 (figure d'après PARTHE (1)).

Le gain d'énergie de liaison apporté par cette hybridation est considérable; pour cette raison il existe beaucoup de structures covalentes ayant cette structure.

Dans les composés binaires l'hybridation se fait sur les électrons d'un élément plus ou moins les électrons que lui donne ou prend le voisin. Mais dans ces cas, on peut avoir, et on a en général, des orbitales identiques suivant les quatre directions équivalentes à (111), puisque les quatre proches voisins d'un atome sont identiques. Lorsque l'on est en présence de composés isoélectroniques ternaires, cela peut ne plus être le cas, et le tétraèdre ayant deux fois deux atomes différents aux sommets, est en général légèrement déformé. Les liaisons tétraèdriques sont alors "courbes".(7)

En principe, les éléments constitutifs des structures tétraédriques sont ceux qui sont susceptibles de former des orbitales tétraédriques par hybridation sp^3. On peut même ajouter à ce principe que les éléments dont la valence correspond au groupe du tableau périodique sont susceptibles de former des structures tétraédriques, si la combinaison est isoélectronique avec un élément du groupe IV. Ceci est une règle assez bien vérifiée, mais qui, comme toute règle, admet des exceptions.

Avec des éléments de transition à couche d incomplète on devrait avoir des difficultés.

En général les éléments de transitions forment de préférence des hybridations s p d, ce qui conduit à des coordinances de 6(octaèdre déformé ou non) ou 4 suivant un plan.(4)(8)

Le cuivre sera un bon exemple, puisque, sous forme monovalente, il forme bien des composés binaires tétraédriques avec les éléments du groupe ^{VII}, ternaires tétraédriques dans les composés du type I-III-VI_2(ex: $CuGaS_2$) et dans les composés des types I_3-V-VI_4 (ex: Cu_3 As S_4), et quaternaires tétraédriques dans les composés du type I_2-II-IV-VI_4 (ex: Cu_2 Zn Sn Te_4).

Sous forme divalente il se comporte bien comme un métal de transition, et dans la plupart des cas la coordinance du Cu^{++} sera de 4 suivant un carré (souvent déformé, comme dans $Cu\ Cl_2$ anhydre ou hydraté) ou de 6 suivant un octaèdre (également souvent déformé suivant un axe).

Une condition de formation de ces composés tétraédriques est également le fait que les composés doivent être suffisamment covalents. C'est pour cette raison que les composés I_A-VII (halogénures alcalins) et II_A-VI (halogénures alcalino-terreux) n'ont pas ces structures.

Une difficulté peut surgir lorsque l'état fondamental d'un ion peut donner lieu à un effet JAHN TELLER collectif. Ceci est en principe possible pour les ions de transition. La structure symétrique n'est plus stable, et le réseau se déforme pour lever la dégénérescence du niveau fondamental de cet ion. Ces déformations peuvent être importantes dans les composés de Cu^{++}. Ces problèmes ont été discutés par DUNITZ, ORGEL et GOODENOUGH.[9-13]

4.1.3. La règle de MOOSER et PEARSON : les règles supplémentaires.

Une règle empirique plus précise a été trouvée par MOOSER et PEARSON[14] en cherchant les paramètres présentant une relation avec la transition de la liaison covalente à la transition ionique. Ces auteurs ont constaté que dans un diagramme $\bar{n}$ (moyenne des nombres quantiques principaux des électrons de valence composantes) - Δx (différence d'électronégativité des atomes constituant le composé), les composés présentant les mêmes types de structure avaient un domaine d'existence bien défini. Lorsque $\bar{n}$ et Δx augmentent, les liaisons atomiques sont de moins en moins dirigées et les composés deviennent plus ioniques.

Il existe essentiellement quatre domaines de diagramme $\bar{n}$-Δx :

a) des structures à coordination 3
b) des structures à coordination 4
c) des structures à coordination 6 (structure B_1 : Na Cl)
d) des structures à coordination 8 (structure B_2 : Cs Cl)

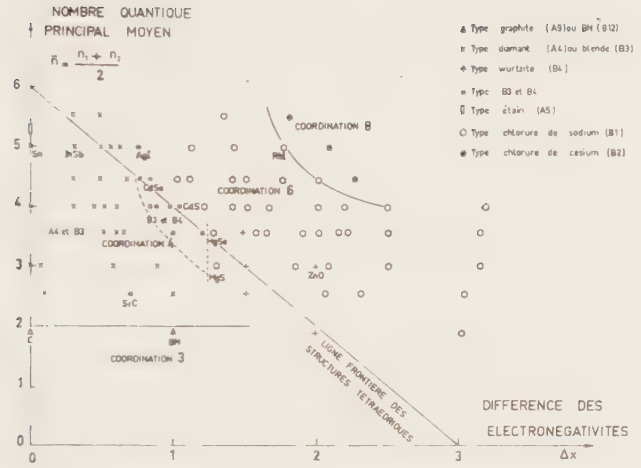


Figure 4.3. Diagramme $\bar{n}$ (nombre quantique principal moyen) - Δx (différence des électronégatives) pour les composés binaires.
La ligne frontière correspond à la règle de MOOSER et PEARSON (14).

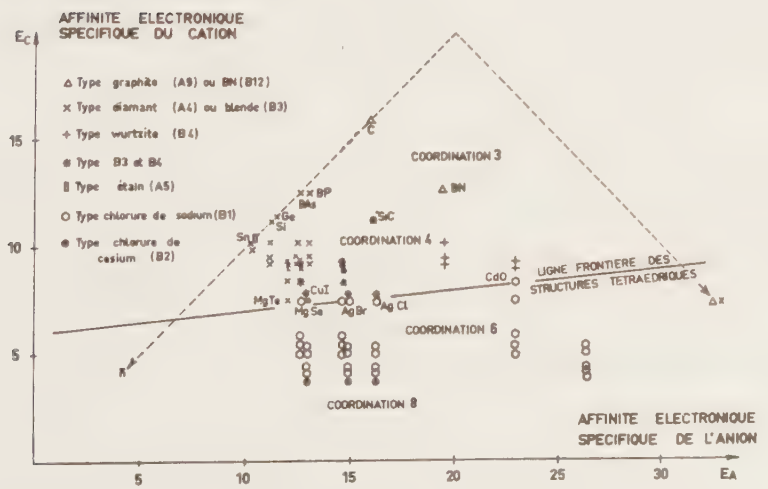


Figure 4.4. Diagramme E_C (affinité électronique spécifique du cation) - E_A (affinité électronique spécifique de l'anion) pour les composés binaires.

La ligne frontière entre les structures tétraédriques et les composés à coordination 6 peut être représentée par la relation empirique :

$$\bar{n} + 2\,\Delta x \leqslant 6$$

Il existe quelques exceptions comme ZnO, mais elles ont pu être interprétées[15].

Ce qui nous intéresse tout particulièrement est la situation des composés étudiés dans ce travail : nous voyons que CuCl est juste à la frontière structure tétraédrique-structure octaédrique, alors que CuBr et CuI sont nettement à l'intérieur de la zone correspondant à la coordinance 4. C'est pour cette raison que les transformations de phase se font plus facilement vers la structure blende*. En effet, près de la frontière, la structure würtzite (B_4) est la plus courante, alors que vers des plus petits Δx, l'existence des structures B_3 (blende) (ou A_4 (diamant) pour les éléments) est de plus en plus favorisée.

Une autre loi[16][17] peut être déduite d'un diagramme $E_C - E_A$ où E_C est l'affinité électronique spécifique du cation et E_A l'affinité électronique spécifique de l'anion.

L'affinité électronique spécifique d'un atome ayant x électrons de valence est définie comme étant le quotient du $x^{ième}$ potentiel d'ionisation (dans la réaction $M^{(x-1)+} \rightarrow \bar{e} + M^{(x)+}$), par la charge x de l'atome ionisé. En principe, lorsque tous les éléments ont des affinités électroniques fortes, on a une structure tétraédrique, ce qui se traduit par la loi empirique $E_C - 0{,}1\ E_A \geqslant 6$ eV. On peut montrer que, à peu de choses près, les deux lois sont équivalentes.

*Remarque : Ceci est sans doute à corréler avec les problèmes que l'on a dans l'étude des vibrations du réseau de CuCl ; si ce dernier est à la limite de stabilité de la structure B_3, on peut s'attendre à une forte anharmonicité.

Dans la théorie de la covalence de PHILLIPS,[17] les critères retenus pour les règles supplémentaires diffèrent des règles de MOOSER et PEARSON essentiellement par l'introduction des paramètres cristallins. Cela permet d'expliquer les exceptions.

Pour les structures ternaires et quaternaires, le problème des règles supplémentaires n'a pas encore été résolu. On peut étendre les lois empiriques analogues aux relations entre Δx et $\bar{n}$, ou E_C et E_A, mais il existe plus d'exceptions non expliquées.

Nous avons dit plus haut que la règle de GRIMM-SOMMERFELD était impérative. Cela se traduit par le fait que le domaine d'homogénéité est souvent assez faible dans ces composés, et que la composition ne peut pas beaucoup s'écarter de la composition stoechiométrique.

Ainsi STRAUMANIS et KIM[18] ont trouvé que le domaine de la phase homogène de GaAs ne s'étend que de 49,935 jusqu'à 50,015% d'atomes de Gallium.

Les paramètres de réseau pour des composés de GRIMM-SOMMERFELD isoélectroniques ne varient pas de plus de 1%, par exemple pour une structure blende(B3), en partant de Ge:

	CuBr	ZnSe	GaAs	Ge
a_A° =	5,69	5,65	5,65	5,66

En prenant la structure de base(la dimension moyenne du tétraèdre par exemple), on peut étendre cette série aux composés ternaires et quaternaires:

	$CuGaSe_2$	$ZnGeAs_2$	Cu_3AsSe_4	Cu_2ZnGeS_4	$CuZn_2GaSe_4$
a_A° =	5,62	5,67	5,57	5,62	5,65
c_A° =	2.5,51	2.5,58	2.5,48	2.5,48	2.5,65

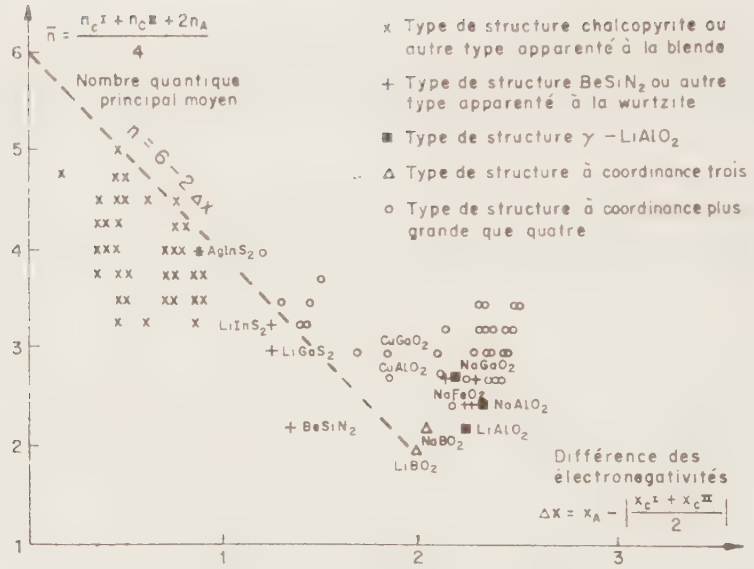


Figure 4.5. Diagramme $\bar{n} - \Delta x$ pour les composés ternaires.

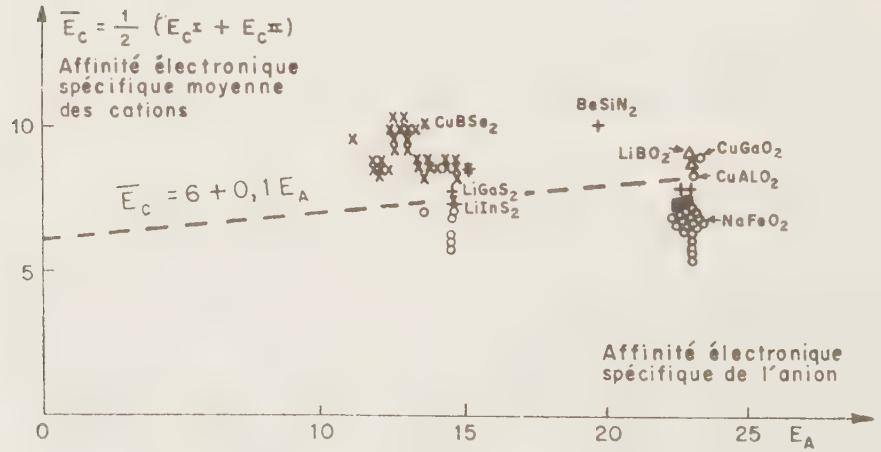


Figure 4.6. Diagramme $E_C - E_A$ pour les composés ternaires.

Dans les composés ioniques on n'a pas une telle constance des paramètres; à titre d'exemple, quelques composés ayant la structure NaCl(B_1) constitués d'éléments de la même quatrième période:

	KBr	CaSe	ScAs
$a_{\text{Å}}^{\circ}$ -	6,59	5,92	5,48

montrent des écarts de 20%.

Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas de ScAs on a surtout des forces coulombiennes entre des ions ayant des charges 3e alors que dans le cas de KCl leur charge n'est que de e. Dans le cas de la série ci-dessus des composés covalents isoélectroniques avec Ge, le recouvrement des orbitales est essentiellement le même pour toute la série.

TABLEAU 4.1

Eléments rencontrés dans les structures tétraèdriques:
Pour chaque élément on donne, dans l'ordre, verticalement:

-les Rayons covalents tétraédriques en A (5)(19-21)
-les Coefficents d'électronégativité en eV (5)(22)
-les Affinités électroniques spécifiques en eV

(d'après Parthé[1])

Nombres d'électrons de valence

	1	2	3	4	5	6	7
	Li	Be	B	C	N	O	F
		1,06	0,88	0,77	0,70	0,66	0,64
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	3,95
2	5,37	9,06	12,57	16,02	19,46	22,88	26,31
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
		1,40	1,26	1,17	1,10	1,04	0,99
	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
	5,09	7,55	9,45	11,21	12,92	14,85	16,28
3							
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	1,35	1,31	1,26	1,22	1,18	1,14	1,11
	1,8	1,5	1,5	1,8	2,0	2,4	2,8
4	7,67	9,02	10,22	11,38	12,52	13,65	14,78
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	1,52	1,48	1,44	1,40	1,36	1,32	1,28
	1,8	1,5	1,5	1,8	1,8	2,1	2,55
5	7,58	8,40	9,28	10,18	11,10	11,98	12,9
		Hg	Tl		Bi	Po	
		1,48	1,45			1,41	
		1,8	1,8		1,8	2,0	
6		9,28	6,08		8,37		

4.2. Structures des composés étudiés.

Nous décrirons la structure de la cuprite, et des composés cuivreux binaires et ternaires de coordinance tétraédrique.

4.2.1. La Cuprite.

Cu_2O cristallise dans le système cubique. La coordinance du cuivre est de deux, celle de l'oxygène est de quatre.

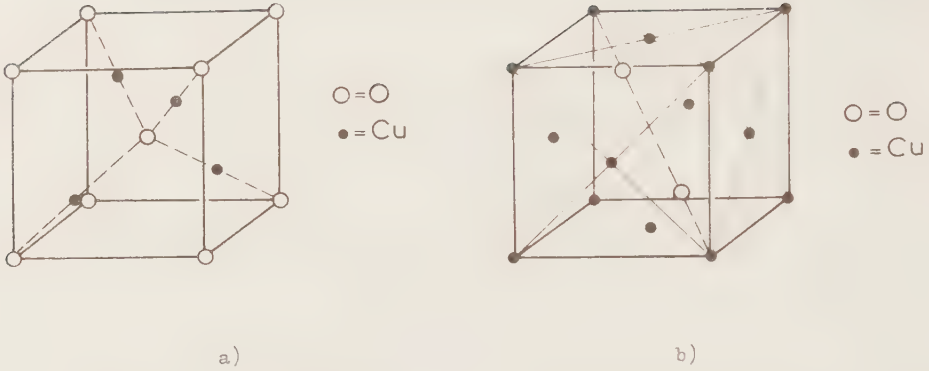
Le groupe spatial est O_h^4- Pn3 m, le réseau possède un centre d'inversion. Cependant les sites du métal et de l'oxygène ont respectivement les symétries D_{3d} et T_d.[8][23]

Le réseau peut être considéré comme constitué de deux sous-réseaux infinis d'oxygènes, correspondant chacun à une structure diamant. Au milieu de chaque paire d'oxygène d'un même sous-réseau est placé un ion de cuivre. On doit donc admettre que la cohésion entre des sous-réseaux est assurée, au moins partiellement, par des liaisons cuivre-cuivre. Chacun de ces sous-réseaux est analogue à un réseau type glace, dans lequel les hydrogènes se trouveraient au milieu des liaisons O-O.

Nous avons représenté le réseau de la cuprite de trois manières différentes:

a) en partant d'un ion oxygène: un réseau cubique centré est formé par les oxygènes, dont chacun est entouré par un tétraèdre de cuivre, les ions cuivre d'un premier sous-réseau étant à égale distance du centre et des 4 sommets du cube. Les 4 sommets non reliés à l'oxygène central, par l'intermédiaire du cuivre, font partie du deuxième sous-réseau.(fig. 4.7a)

b) en partant d'un réseau cubique à faces centrées de cuivre: deux ions oxygène se trouvent sur une diagonale, à égale distance du centre et des sommets.(fig. 4.7b)



a) b)

Figure 4.7. Représentations de la maille élémentaire de Cu_2O:
a) avec l'oxygène en 0;0;0;
b) avec le cuivre en 0;0;0;

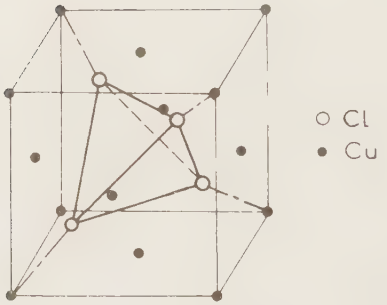


Figure 4.8. Représentation de la maille élémentaire du chlorure cuivreux, forme cubique.

c) dans la figure 7.12 (au chapitre 7), en partant d'un ion cuivre: 6 proches voisins cuivre se trouvent sur le plan perpendiculaire à l'axe O-Cu-O: ils appartiennent au sous-réseau différent de l'axe O-Cu-O. Les directions des axes quaternaires, binaires et ternaires n'ont été portées que sur la représentation c), étant évidentes sur les représentations a) et b).

Dans la représentation a), les coordonnées seront:
Cu(4b): 1/4 1/4 1/4; 3/4 3/4 1/4; 3/4 1/4 3/4; 1/4 3/4 3/4.
O (2a): O O O; 1/2 1/2 1/2.

L'arête du cube élémentaire contenant deux molécules de Cu_2O, est $a_o = 4{,}2696$ Å.

Un oxygène a 4 Cu proches voisins à $\frac{a_o\sqrt{3}}{4}$, et 8 (4 de chaque sous-réseau) O proches voisins à $\frac{a_o\sqrt{3}}{2}$

Un Cu a 2 O proches voisins à $\frac{a_o\sqrt{3}}{4}$, et 12 Cu proches voisins à $\frac{a_o\sqrt{2}}{2}$

4.2.2 Composés cuivreux tétraédriques.

42 2.1. Halogénures cuivreux.

La forme stable à basse température de tous les halogénures cuivreux est cubique, de structure blende, appartenant au groupe spatial T_d-F $\bar{4}$ 3 m.[1][8][23] Cette structure est non centrosymétrique.

En partant d'une structure cubique à face centrées de cuivre, on arrive à la représentation de la figure 4.8. Chaque atome métal(Cu) est entouré d'un tétraèdre régulier d'atomes halogènes(X), et inversement.

En plaçant un X à l'origine, on aura les coordonnées dans la maille élémentaire:
Cu(4b): 1/4 1/4 1/4; 1/4 3/4 3/4; 3/4 1/4 3/4; 1/4 3/4 3/4;
X (4a): O O O; O 1/2 1/2; 1/2 O 1/2; 1/2 1/2 O.

Un X a 4 Cu proches voisins à $\frac{a_o\sqrt{3}}{4}$, et 12 X proches voisins à $a_o\frac{\sqrt{2}}{2}$

Les paramètres cristallins seront donnés sur le tableau 4.2.

4.2.2.2. Composés ternaires.

Tous les composés ternaires étudiés, $CuGaS_2$, $CuAlS_2$ et $AgGaTe_2$ ont la structure chalcopyrite, apparentée à la structure blende.(24-26)

Sur la figure 4.1, on peut voir la dérivation de ces structures. Dans une structure I_B-III-VI_2, chaque ion VI est entouré de deux ions I_B et deux ions III. Il est à remarquer que dans un plan métal perpendiculaire à l'arête c, un atome sur deux est un Cu(on pourrait imaginer une structure ordonnée avec les tétraèdres$(Cu_2\ Ga_2\ S)^{6+}$, dans laquelle un plan métal sur deux est un plan Cu: cette structure n'existe pas).

Dans cette structure, c/a devrait être de 2. La différence est due à la déformation des tétraèdres de chalcogènes centrés sur les ions I_B. Le tétraèdre entourant l'ion III ne se déforme pas, mais tourne par rapport à une arête a, d'un angle τ autour de l'axe quaternaire(parallèle à c).(fig.4.9)

En plaçant un ion I_B à l'origine, on aura les coordonnées dans la maille élémentaire:

Cu (2b):	0	0	0;	0	1/2	1/4;
Ga (2c):	0	0	1/2;	0	1/2	3/4;
S (4a):	x	1/4	1/8;	$\bar{x}$	3/4	1/8;
	3/4	x	7/8;	1/4	$\bar{x}$	7/8;

x est le paramètre libre: il est relié à τ par:

$$x = \frac{1}{4}\frac{(1 + 3tg\ \tau)}{1 + tg\tau} \quad \text{ou} \quad tg\ \tau = \frac{4x - 1}{3 - 4x}$$

quand $\tau = o$, $x = 1/4$ et $c = 2a$

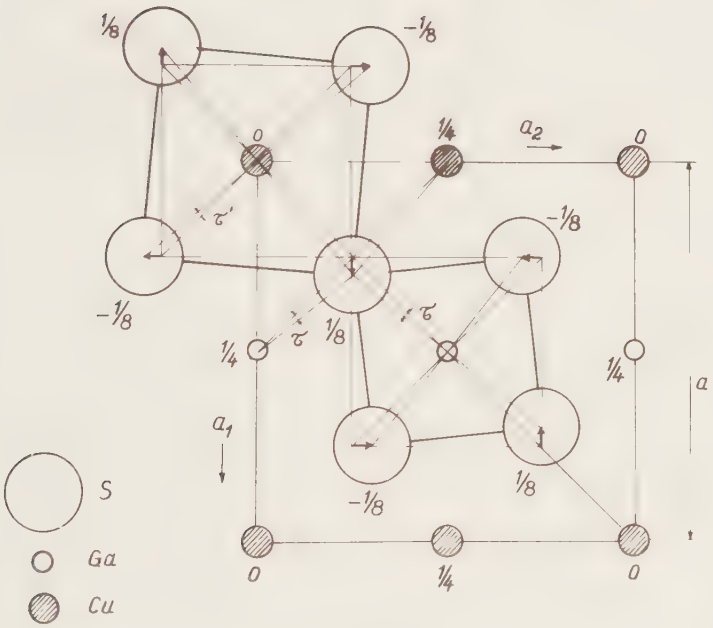


Figure 4.9. Structure de $CuGaS_2$: plan cristallin perpendiculaire à l'axe C.

Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau.

En prenant l'exemple de Cu Ga S_2, avec $c/a \simeq 2$ et $x \simeq 1/4\ a$:

un atome de S a 2Cu et 2Ga proches voisins à environ $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ et 12 S proches voisins à environ $\frac{a\sqrt{2}}{2}$
Un atome de Cu (Ga) a 4 S proches voisins à environ $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, 4 Cu (Ga) proches voisins à $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ et 8 Ga (Cu) proches voisins à $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

(cette répartition est régulière; chaque ion soufre entourant le cuivre (gallium)central doit être relié à 2 Cu et 2 Ga.)

TABLEAU 4.2a

DONNEES STRUCTURALES SUR LES COMPOSES DE FORMULE I-VII

COMPOSES	TYPE B3	TYPE B4			REMARQUES	REF.
	a(Å)	a(Å)	c(Å)	c/a		
CuCl	5,416				T< 407°C	(23)
		3,91	6,42	1,64	T> 407°C	(23)
CuBr γ	5,690				T< 385°C	(23)
β		4,06	6,66	1,64	385°C<T < 470°C Atomes Cu un peu écartés des positions idéales	(23)
					αCuBr à T>470°C a une structure différente	(23)
CuI γ	6,052				T <369°C	(23)
β		4,31	7,07	1,64	369°C < T < 407°C Atomes Cu un peu écartés des positions idéales	(23)
					α CuI à T > 407°C a une structure différente.	(23)

TABLEAU 4.2b

DONNEES STRUCTURALES SUR LES COMPOSES I-III-VI_2

COMPOSE	TYPE $CuFeS_2$ QUADRATIQUE					REF.
	a(Å)	c(Å)	c/a	x	τ°	
$CuAlS_2$	$5,32_2$	$10,4_4$	1,96	0,27		(24)
	$5,3336_5$	$10,444_2$	1,958	$0,268_4$	2,14	(26)
$CuGaS_2$	$5,35_9$	$10,4_9$	1,96	0,25		(24)
	$5,351_1$	$10,480_5$	1,958	$0,272_5$	2,66	(26)
$AgGaTe_2$	$6,30_1$	$11,9_6$	1,90	0,26		(24)

4.3 Les propriétés magnétiques des défauts dans les structures tétraédriques.

Les composés de GRIMM-SOMMERFELD sont pour la plupart des semi-conducteurs relativement covalents. Les études, nombreuses, ont porté relativement peu sur les propriétés optiques, mais surtout sur les propriétés de transport et les propriétés magnétiques. Nous examinerons rapidement ces dernières.

Deux types de spectres ont été étudiés: ceux des électrons et des trous dans les bandes de conduction et de valence, et ceux des accepteurs et donneurs dans la bande interdite, par résonance cyclotronique et paramagnétique électronique respectivement. De fait, on a en général observé les résonances de porteurs par les signaux obtenus avec des accepteurs ou des donneurs peu profonds.

La théorie des facteurs de LANDE des porteurs dans les bandes permises a été discutée par ELLIOTT[32], ROTH[49], YAFET[27], LAX et MAVROIDES[28]; l'étude des défauts a été traitée dans de très nombreux articles de revue[29-37]entre autres par LUDWIG, WOODBURY[29], CORBETT[30], LANCASTER[31], SCHNEIDER[33], et TITLE[34].

Des spectres de résonance ont essentiellement été observés pour des donneurs. Les facteurs de LANDE g_a et g_d des donneurs et accepteurs sont en général anisotropes. De plus les signaux des accepteurs ne sont souvent observables que si le cristal est soumis à une tension uniaxe (par exemple dans Si).

Pour les ions de transition, le champ cristallin peut être considéré comme "moyen" et les impuretés sont dans la configuration de spin élevé[29] ("high spin").

4.3.1. Les éléments IV et les composés IV-IV.

Si est le cristal le mieux connu. Les défauts dus aux rayonnements ont été étudiés par trois groupes, des BELL Laboratories, de la GENERAL ELECTRIC et de PURDUE UNIVERSITY, d'où les dénominations de SiB, SiG et SiP pour les centres découverts dans les trois groupes.[37] On a observé deux états chargés de la lacune et d'une paire de lacunes de Si, mais non le centre de Si interstitiel. Les impuretés peuvent se placer en position interstitielle, ou substitutionnelle avec des lacunes compensatrices. Sur la cinquantaine de centres observés en r.p.e., une vingtaine seulement a pu être attribuée à un modèle. Quelques attributions seulement sont sûres.

Les centres Si-G1 et Si-G2,[37][38] observés après irradiation aux électrons, ont été attribuées à des lacunes chargées une fois. (V^+ ou V^-).

Dans V^+, associé à un niveau accepteur très peu profond (<0,05 eV), l'électron de résonance est partagé par les quatre voisins, dans V^-, par deux seulement. WATKINS a observé les oscillations, à haute température, entre plusieurs distortions équivalentes suivant (100).

Si G-6 et Si G-7 correspondent à des bilacunes, le premier est attribué à un électron dans l'orbitale de liaison entre les atomes 1 et 4,[39-40] le spectre SiG-7 provient de trois électrons dans la même orbitale de liaison.[41-42]

Dans les deux spectres on observe le spectre hyperfin de deux Si sur le même axe (111). Lorsque la température augmente, le centre oscille entre tous les axes équivalents et les charges sont partagées par les 6 voisins.

L'étude de la diffusion de ces défauts dans le réseau a été étudiée expérimentalement et théoriquement. Pour les bilacunes, l'énergie d'activation est de 1,3 eV, pour les monolacunes elle est inférieure à 1 eV.[43]

Les impuretés du groupe III induisent des niveaux accepteurs pour lesquels $g_{\perp} \simeq 2\, g_{\parallel} = 2g'$ observables sous pression uniaxe[44][45]; g varie entre 0,98 pour In et 1,21 pour B.[44] Les impuretés du groupe V induisent des niveaux donneurs, pour lesquels $g \lesssim 2$,[46-48] bien décrits par la théorie de ROTH.[49]

Le centre Si-B_1, observé par BEMSKI[50][51] et alii correspond à une paire lacune-oxygène (impureté du groupe VI). L'interaction hyperfine montre que l'électron célibataire est partagé par 2 Si voisins. Dans ce cas également, on observe une oscillation entre des configurations équivalentes à haute température.

Les ions de transition se placent en position interstitielle ou substitutionnelle, avec des charges faibles +, - ou 0 et une configuration de spin élevé. L'effet HAM (JAHN TELLER dynamique) est important pour les ions Fe^+, Mn°, Mn^+ et Cr°.[29]

Les études de propriétés de transport et de diffusion dans le germanium ont d'abord porté sur les lacunes neutres non paramagnétiques créées par irradiation.[52-60] Les études sur le diamant ont été faites en corrélation avec les spectres optiques d'impureté, attribuées à N.[60-61] Les dopages en métaux de transition ont été étudiés sur les diamants, ils sont introduits de par les catalyseurs Fe et Ni.[62]

La théorie a été faite avec le modèle du diamant (il a le numéro atomique le plus faible, donc les calculs à partir des premiers principes seront plus simples), et a été étendue à Ge et Si par O'BRIEN et PRYCE,[30] COULSON et KEARSLEY,[64] et YAMAGUCHI,[65-66][67] pour les lacunes V° (avec 4 électrons), V^-, V^+ et V^{2+} et les ions de carbone interstitiels C°, C^- et C^+; le traitement des orbitales moléculaires de liaison sp^3 a donné un accord relativement bon. On trouve bien que la lacune neutre est diamagnétique (spin S=0), ce que confirme l'expérience. L'état de spin S=1 se trouve à 0,1 eV au-dessus du singulet, et le spectre de résonance n'est pas observable au-dessous de la température ambiante.

Les calculs de GOURARY et FEIN[68] sont basés sur la théorie du champ cristallin statique(réseau de charges ponctuelles fixes), comme pour les halogènures alcalins.

Dans ces calculs on n'a pas pris en considération les distorsions éventuelles par effet JAHN-TELLER. Ces corrections aux modèles ont fait l'objet de développements plus récents, par exemple par STONEHAM et LANNOO.[69]

4.3.2. Les composés III-V et II-VI

Les composés à structure tétraédrique ont une structure blende ou wurtzite.

Différentes complications surgissent par rapport aux éléments. On peut avoir deux types de lacunes, anioniques ou cationiques, plusieurs types d'interstitiels et des défauts d'empilement. Ces derniers peuvent éventuellement être réguliers: on aura des polytypes, par exemple pour les composés II-VI(et déjà pour SiC).

4.3.2.1. Les composés III-V.(7)(36)(71)(72)

InSb est le composé le plus étudié. La masse effective de l'électron est très faible(m_e=0,013m_e), la bande interdite très étroite(0,17 eV) et g de l'ordre de -50,7, ce qui vérifie la valeur prévue par la théorie de ROTH.[40] Dans les autres composés, les défauts n'ont guère été étudiés par r.p.e. Même dans GaP dopé avec des métaux de transition, la largeur des raies r.p.e. est importante à cause des tensions internes.

4.3.2.2. Les composés II-VI.(29)(32-34)

L'étude des défauts dans les composés II-VI a longtemps eu pour but l'explication des propriétés de luminescence des composés dopés(en particulier l'électroluminescence).

Les impuretés métalliques, en particulier les ions de transition, se substituent toujours au cation. Les éléments du groupe III forment des niveaux donneurs peu profonds pour lesquels g correspond à peu près au facteur de LANDE de l'électron de conduction. Il en est de même des éléments du groupe VII sur le site de l'anion. Le tableau 4.3 résume les données. Quelques expériences ont été faites sur des mélanges, en particulier ZnS : ZnSe.[33]
Bien que les impuretés aient des moments nucléaires différents de zéro, les signaux de donneurs et accepteurs peu profonds ne montrent pas de structure hyperfine. Ceci est expliqué par le fait que l'électron ou le trou "voient" un grand nombre de noyaux. Lorsque la concentration en donneurs est telle que les diamètres des orbites correspondent à la distance moyenne entre les centres, l'électron peut passer d'une orbite à l'autre et se déplacer dans tout le réseau. On a formation d'une bande d'impuretés. Le spectre r.p.e.est moyenné(comme en résonance magnétique nucléaire, par "motionnal narrowing"). Comme on ne voit pas d'interaction hyperfine, l'attribution à des modèles de centre est difficile, et nécessite la corrélation avec les expériences d'excitation optique des niveaux.[44][48][73]

On a observé des centres complexes associés à des lacunes. Des lacunes de soufre associées aux éléments I_B agissent en général comme donneurs, des lacunes de zinc associées aux éléments III et VII comme accepteurs. Pour ces derniers, étudiés surtout par SCHNEIDER et al., g est anisotrope, et $\bar{g}$, moyenne de g suivant les trois axes, est supérieur à 2($\bar{g} \simeq 2{,}04$ pour ZnS).

Les défauts intrinsèques n'ont guère été observés, contrairement au cas des éléments IV ou dans les halogènures alcalins. Le seul semble être le centre F dans ZnS.[74-75]
Il a pu être produit par addition de zinc, irradiation aux neutrons et traitements mécaniques. La raie est centrée sur $g = 2{,}0034 \pm 0{,}0005$, soit un peu plus que le facteur de LANDE de l'électron libre. Ce décalage est expliqué par la contribution des orbitales p du soufre.

4.3.3.Composés ternaires.

Dans les composés ternaires l'étude expérimentale n'a été qu'ébauchée.

Les possibilités sont théoriquement multipliées. On a en plus des composés binaires, la possibilité d'implanter des paires d'impuretés de valence différentes, sans être obligé de compenser, comme dans les composés binaires.

En fait, les premières études ont montré que les défauts de stoechiométrie n'étaient apparemment pas plus complexes, et que le cristal avait des possibilités de compensation chimique considérables.

Le dopage avec des impuretés a été fait avec des métaux de transition, involontairement(Fe^{+++})[25-26] ou volontairement(Co^{2+} par exemple).[76] Ces spectres ont montré des raies très fines, prouvant par là que les matériaux étaient au moins aussi bons, au point de vue tensions résiduelles, que ce que l'on sait réaliser pour les III-V.[25]

L'intérêt de ces composés est de présenter une symétrie tétraédrique avec une distorsion tétragonale des sites, différente des composés binaires, où les distortions sont en général trigonales. Ceci en ferait une matrice intéressante du point de vue de l'effet JAHN-TELLER. Cependant, cette propriété n'a pas encore été utilisée.

TABLEAU 4.3.

Facteurs de LANDE des électrons mobiles dans les composés semi-conducteurs IV, IV-IV, III-V et II-VI, obtenus par R.P.E. des donneurs et effet ZEEMAN excitonique.[77]

COMPOSE (DONNEUR)	R.P.E		EFFET ZEEMAN DES EXCITONS	
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
IV et IV-IV				
Ge(P)	1,5636 ± 0,0003			
SiC(N)	2,0036	2,0030		
Si(P)	1,99875			
III-V				
GaP	1,9976		1,89± 0,10	
GaAs	0,52			
InSb	- 50			
II-VI cubiques (blende)				
ZnS(I)	1,88225			
ZnSe	1,14			
II-VI hexagonaux (wurtzite)				
ZnO	1,956	1,955		1,95±0,01
ZnS(Cl)	1,8933	1,8860	1,9± 0,1	2,2 ±0,2
CdS(Cl)	1,79	1,78		
CdS(Ga)	1,783	1,764	1,78	1,72
CdSe			0,6± 0,1	0,51 ± 0,05

CHAPITRE 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales d'étude physique, mesures d'absorption optique et de résonance paramagnétique, ont été séparées des techniques de préparations, celles-ci étant décrites pour chaque groupe de composés dans le chapitre 6 et 8.
Les spectres optiques ont été mesurés pour CuCl, CuBr et CuI dans un grand domaine de longueur d'onde, de 0,3µ à 25µ. Les spectres intéressants pour l'étude des défauts dans CuCl, CuBr se trouvent cependant à $\lambda < 1,2\mu$, et donc, dans le domaine d'utilisation des photomultiplicateurs. Dans ce domaine, les spectres ont pu être obtenus, ainsi bien aux températures élevées (jusqu'à 600°K) qu'aux températures de l'azote ou de l'hélium liquide.

Pour Cu_2O et les composés cuivreux ternaires, les spectres d'absorption des défauts se trouvent entre 0,7 et 2µ, et les spectres à basse température n'ont pu être étudiés que partiellement.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique des défauts ont également pu être étudiés dans un large domaine de température(de 600°K à 2°K). Ce n'est que dans le cas des composés ternaires que le champ s'est avéré nettement insuffisant pour exploiter correctement les spectres.

5.1. Mesures d'absorption optique.

L'étude des centres colorés dans les solides à large bande interdite implique un domaine d'étude étendu. Dans notre cas nous avons du étudier le domaine compris entre les transitions électroniques(à0,4µ pour CuCl, CuBr et CuI), et les transitions correspondant aux modes de vibrations du réseau(vers 20-25µ à température ambiante pour les processus à plusieurs phonons). Nous avons par conséquent mesuré les spectres dans

l'I.R. proche, sur des spectrophotomètres automatiques Beckman DK_2 et Perkin Elmer, même après la mise au point d'un montage spectrophotométrique de haute performance avec C. SCHWAB et B. MEYER. Entre 2,5µ et 40µ nous avons pu faire quelques expériences sur un appareil Perkin Elmer IR 11. Quelques expériences ont été également faites sur des appareils existant dans le laboratoire, en particulier des mesures de réflexion dans l'UV et le visible.

5.1.1. Montage spectrophotomètrique à haute résolution.

Ce montage a deja été décrit sous la première forme dans la thèse de C.SCHWAB.(1)(2)

Dans notre cas les problèmes posés étaient différents, ce qui a conduit à des modifications. Nous rappelons rapidement les caractéristiques des montages et nous indiquerons surtout les modifications des montages et des procédures de manipulation.

Le problème posé consistait en la mesure de spectres d'absorption sur une plage très étendue. Les expériences préliminaires sur Perkin Elmer ou Beckman nous avait permis de nous limiter au domaine du proche infra-rouge, correspondant grossomodo au domaine du photomultiplicateur, soit, jusqu'à 1,2µ avec une courbe de réponse S1. Vers les courtes longueurs d'onde, le domaine d'étude commençait à 0,37µ. Dans ce domaine une expérience faite avec une bande passante, et un écart entre points de mesure de 0,25Å, 1Å ou 5Å se traduisait dans tous les cas par un très grand nombre de points de mesure. Nous avons donc dû franchir un pas de plus dans la voie de l'automatisation du montage et de l'exploitation des données. De plus, dans ce domaine, il fallait tenir compte de la variation des conditions expérimentales en fonction de la longueur d'onde. Ceci nous a imposé des conditions strictes sur les procédures à suivre.

5.1.1.1. Montage optique.

La figure 5.1. donne une vue perspective de l'ensemble du montage optique.

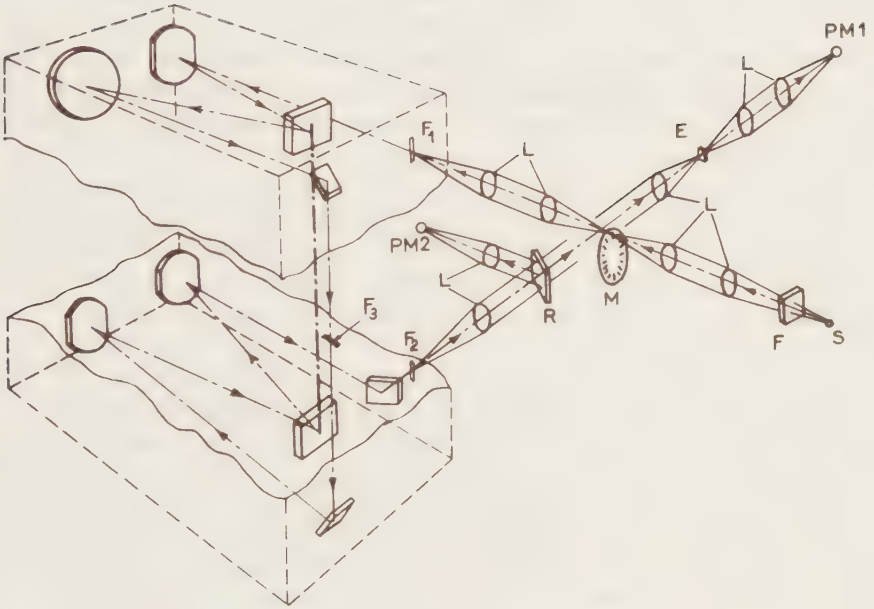


Figure 5.1. Une perspective du montage optique comprenant le monochromateur double à réseaux et l'optique externe;
F_1,F_2,F_3 : fentes d'entrée et de sortie, fente intermédiaire du monochromateur.
S : source lumineuse (XBO 450 W ou lampe à W + halogène)
M : modulateur; R : lame séparatrice; E : échantillon;
L : achromats; PM_1 : voie "transmission"; PM_2 : voie "référence".

La distance focale des miroirs est de 1m, les réseaux sont gravés sur une surface de 102x 102mm. L'ouverture équivalente du montage est de f: 8,7. Les fentes F_1, F_2 et F_3 sont droites. Aussi longtemps que leur hauteur ne dépasse pas 4mm environ, la bande passante ne varie pas de manière mesurable.

Nous avons construit un deuxième support commun de réseaux pour pouvoir changer rapidement de domaine spectral. L'appareil peut donc être équipé au choix de la paire des réseaux d'origine Jarrell Ash, blazés à 5000 Å et comportant 1180 traits/mm ou d'une paire de réseaux Jobin et Yvon, blazés à 10000 Å et comportant 610 traits/mm.

Les bandes passantes ont été contrôlées sur les raies 3131 Å, 5461 Å et 5770 Å de Hg. La paire de réseaux Jobin et Yvon, donnait au second ordre les mêmes performances que les réseaux Jarrel Ash au premier ordre, soit une bande passante d'environ 0,09 Å.

Pour les réseaux Jarrel-Ash, le constructeur indique un taux de lumière diffuse de 10^{-9} à 30 Å de la raie centrale.

Une source de difficultés a été l'usure rapide de la surface sur laquelle se déplaçait la bille de la "barre sinus". La variation de λ en fonction de la rotation de la vis micrométrique ne pouvait jamais être rendue parfaitement linéaire sur les 6000 Å exigés: l'erreur pouvait atteindre 2-3 Å. Pour ces raisons nous avons établi périodiquement des courbes de correction pour tenir compte de ce défaut.

L'instabilité thermique du caisson a également été une gêne, même pour des bandes passantes de 1 Å. D'un autre côté, le montage ne restant aligné que sur une plage de 3000-4000 Å environ, nous avons prévu un réglage de la vis micrométrique du dernier miroir sur le trajet optique interne du monochromateur par un gant en néoprène opaque, fixé sur la plaque de fermeture.

Suite à des mesures préliminaires de vérification, nous n'avons jamais eu besoin de mesurer les taux de réflexion. Nous avons conservé le montage existant, l'ensemble des pièces optiques étant en verre, laissait passer l'infra-rouge proche. La limite d'utilisation des verres optiques, située vers 3500-3600 Å, ne nous a pas non plus limité.

Pour les expériences dans le domaine du visible, la source utilisée était une lampe au Xénon haute pression du type Osram XBO 450 W alimentée par une batterie. Une cuve à eau additionnée de sulfate de cuivre arrêtait le rayonnement infra-rouge.

Pour les études dans tout le domaine, nous avons préféré utiliser une lampe à incandescence à halogènes 250W, 24V. En effet, les raies de la lampe XBO dans l'IR proche se sont révélées très gênantes. D'autre part la puissance des lampes à halogènes s'est révélée suffisante dans la plupart des cas, tout en restant dans les conditions de puissance nominale pour avoir une durée de vie suffisante. (Cette durée de vie est surtout limitée semble-t-il par une fatigue rapide de la zone des amenées de courant à travers l'ampoule de quartz.

Nous opérons avec des détections synchrones et le faisceau est haché par un disque à la fréquence de 1KHz.

Comme nous avons fait des études corrélatives avec les études de luminescence et de r.p.e., nous avons opéré dans les mêmes conditions de températures, c'est à dire avec des échantillons à température ambiante ou plongés dans l'azote ou l'hélium liquide, soit 297°K environ, 77°K et 4,2°K.

Nous avons donc adapté le montage d'un cryostat en verre à quatre parois, dont le schéma a été donné maintes fois,[3][4] au système optique étanche à la lumière.

Enfin, nous avons utilisé des détecteurs photomultiplicateurs(PM) dans tout le domaine.

Entre 3600 et 6000 Å environ nous avons utilisé des PM dont la courbe de réponse était du type S-4 (RCA 4473), entre 6000 Å et 12000 Å des PM du type S1 (Hamamatsu R-406).

On pourrait améliorer les performances en remplaçant les P.M. RCA 4473 par des RCA 31025N, mais les investissements seraient tels qu'il est plus économique de concevoir un montage de sortie un peu différent. Nous y reviendrons à la fin du §5.1.2.2.

5.1.2. Partie électronique.

Le schéma logique de la partie électronique est représenté sur la figure 5.2.

Deux types d'entraînement du réseau sont possibles: un entraînement continu par un moteur synchrone, ou un entraînement par un moteur pas à pas.

5.1.2.1. Entraînement continu.

Dans le cas de l'entraînement continu, les mesures automatiques sont commandées à partir de la longueur d'onde. A cet effet la manivelle du réducteur du moteur comporte deux pales qui interceptent la lumière entre une petite lampe et une diode au germanium OAP 12. Cette détection optique est reliée à un compteur. L'écart en λ entre deux points de mesures est alors déterminé par le rapport de réduction et le compteur.

Toutes les 10,50 ou 100 impulsions, le compteur déclenche le moniteur et le cycle de mesures.
Lorsque le compteur déclenche le moniteur, celui-ci présente la voie (1) à l'entrée d'un voltmètre Schlumberger LM1426 et donne simultanément un ordre d'avance au multicanal(Intertechnique SA 41 à 400 canaux), après 40 ms, il délivre l'ordre de conversion au voltmètre. Le train d'impulsions est compté par le voltmètre et le multicanal. Le voltmètre déclenche l'impression du numéro de la voie, la valeur de la longueur d'onde et le contenu du voltmètre. Le signal de fin d'impression commande le scrutateur, qui commute la voie (2) et un cycle d'opérations identiques. Après le deuxième signal de fin d'impression, le moniteur est remis dans son état initial et le cycle précédent d'opérations ne peut être déclenché que par un ordre provenant du compteur.

L'exploitation des résultats obtenus par l'imprimante (Kienzle type D4 à 14 décades) a donc d'abord été faite à l'aide d'une calculatrice de bureau "Olivetti Programma 101". Néanmoins il est rapidement apparu qu'en raison du très grand nombre de points correspondant à une expérience (quelques milliers), ces calculs devenaient au moins longs sinon fastidieux:

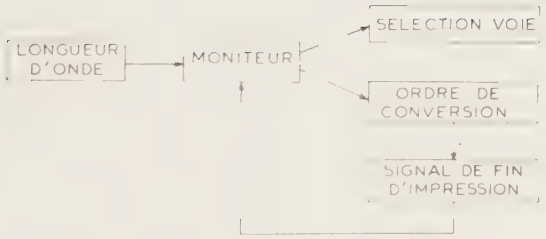


Figure 5.2. Schéma logique des opérations:

Après des intervalles de longueur d'onde prédéterminés,(toutes les 10,50 ou 100 impulsions du compteur)le compteur déclenche le moniteur ainsi que le cycle d'opération suivant:

-le moniteur présente la voie 1 à l'entrée du voltmètre et délivre simultanément un ordre d'avance d'adresse au multicanal. Après un délai,il délivre l'ordre de conversion analogique-digital. Ensuite,le voltmètre déclenche l'imprimante,qui imprime simultanément le numéro de la voie,la longueur d'onde et le contenu du voltmètre.

-le signal de fin d'impression commande le deuxième temps du scrutateur qui commute la voie 2 et déclenche la même série d'opérations.

-au deuxième signal de fin d'impression,le moniteur est remis dans son état initial et ne peut être remis en marche que par un ordre du compteur longueur d'onde.

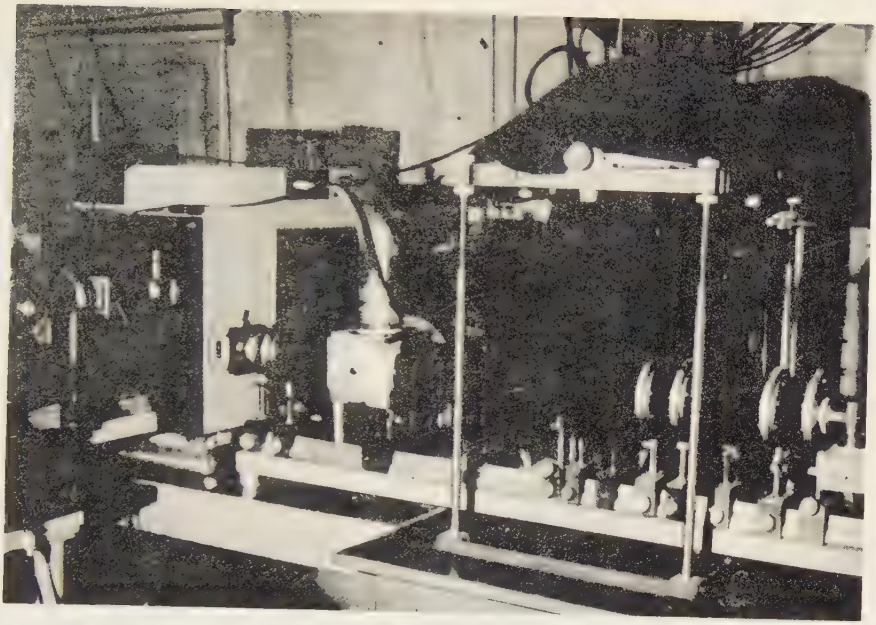
Nous avons par conséquent essayé d'automatiser l'exploitation. Une perforatrice(Olympia) a été montée en parallèle sur le multicanal. De manière à diminuer les risques, nous avons préféré ne pas remplacer l'imprimante par la perforatrice; le montage précédent s'étant révélé très fiable, et la durée du cycle de mesures pour chaque expérience limitée en pratique par la vitesse de l'imprimante, correspondait bien au temps d'intégration généralement choisi sur les Détections Synchrones(0,3 à 3s). Dans cette procédure la perforation se faisait à la fin de chaque passage; ceci nous laissait le loisir d'apprécier, grâce à la visualisation offerte par le multicanal, si l'expérience valait la peine d'être exploitée. Ce tranfert différé nous permettait de garder deux traces d'une expérience. Dans l'éventualité d'une fausse manoeuvre lors de ce transfert, les informations n'étaient pas irrémédiablement perdues. La luminosité du montage optique nous a toujours permis de faire les expériences avec un passage seulement. Dans quelques cas, cependant par exemple l'étude des bords à 10000 Å avec 0,25 Å de bande passante et avec des PMS1, le rapport signal sur bruit était devenu assez mauvais. Nous avons utilisé dans ce cas la possibilité de sommer des passages, qui nous a été offerte par le multicanal. Le rapport signal/ bruit augmente comme la racine carrée du nombre des passages. Il est équivalent à celui correspondant à un passage unique ayant duré autant que la somme des passages que nous avons effectués, si le bruit est en 1/f.
De plus on compense rapidement la dérive de l'intensité lumineuse des sources. La méthode est malheureusement limitée par l'instabilité thermique des réglages et la difficulté qu'il y a à assurer un point λ_o de départ identique pour chaque passage de la sommation.

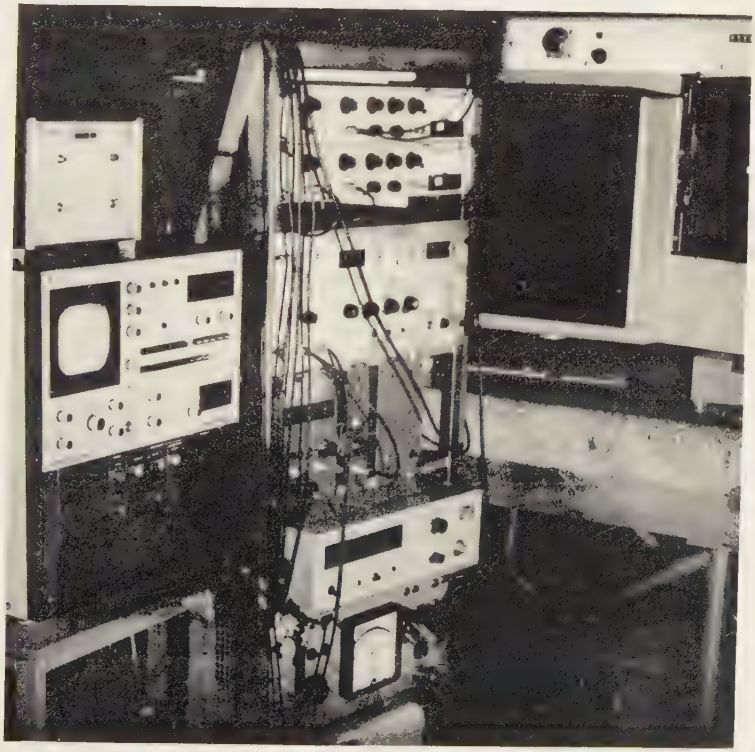
1.2.2. Entraînement pas à pas.

Dans notre cas les spectres d'absorption étaient constitués de bandes larges(en égard aux performances du montage), la source avait un spectre d'émission continu et la mesure à la volée ne présentait pas d'inconvénients majeurs.

Figure 5.3. Vue d'ensemble de la partie électronique du montage spectrophotométrique.

Figure 5.4. Vue d'ensemble de la partie optique du montage spectrophotométrique. La voie d'entrée est à gauche, la voie mesure à droite. La voie référence est cachée par le miroir R.





Dans le cas où l'on a une source présentant des raies relativement fines, cette méthode est limitée par le fait que le signal de mesure n'est pas enregistré en même temps que le signal de référence, c'est à dire, que les deux mesures sont effectuées pour des longueurs d'onde un peu différentes. Il en est de même si la source présente des fluctuations. Cependant nous toujours opéré avec des temps d'intégration supérieurs à la différence en temps du début des deux cycles d'enregistrement de l'information.

Comme le montage existant se révélait d'autre part peu adapté à des sommations de passages, nous avons prévu un autre ensemble électronique autour du monochromateur. Tout d'abord l'entraînement mécanique du monochromateur a été modifié, et nous avons essayé sur un nouvel entraînement de réduire au maximum les jeux mécaniques entre le moteur pas à pas et la vis mère. D'autre part un pilotage des cycles de mesures a été prévu sur un ensemble électronique bâti autour de la commande du moteur pas à pas.

Les avantages escomptés étaient de plusieurs sortes.

Dans le cas de signaux extrêmement faibles, on a le choix entre exécuter des pas à très faible fréquence(avec des temps d'intégration très longs sur chaque arrêt) ce qui n'était pas possible précédemment, ou sommer sur la même plage selon le spectre du bruit.

D'un autre côté, comme la durée d'un arrêt n'est pas limitée, nous pouvons commuter des voies optiques(par relais électromécaniques par exemple), ce qui permet de réaliser un montage de sortie avec un seul détecteur. Une telle commutation peut être réalisée avec une lame à face parallèle située devant le cryostat, taillée dans un milieu peu dispersif(quartz),tournant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe du montage. En aval par rapport au cryostat, une lame identique, synchronisée en opposition, permettra d'avoir un faisceau strictement colinéaire à l'axe du montage à l'entrée du détecteur.

L'avantage d'un détecteur unique (cf § 5.1.1.), à part les investissements requis lorsqu'ils sont de prix élevé (cas des RCA 31025 N), est d'avoir une moindre erreur due aux courbes caractéristiques, lorsque la tension HT varie. Les différences entre les 2PMS1 n'étaient jamais parfaitement compensées. L'inconvénient est que l'on ne peut pas avoir des sensibilités différentes sur les deux voies. Ce montage est donc le mieux adapté aux absorptions faibles. Pour les absorptions très faibles, ce système pourra être utilisé en faisant passer le faisceau alternativement par deux endroits de l'échantillon où l'épaisseur sera légèrement différente. Une telle mesure différentielle devrait permettre d'atteindre une précision sur les coefficients d'absorption de 10^{-4} cm^{-1}, ou moins, pour des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur, puisqu'on n'a pas à tenir compte de toutes les différences qu'il faut compenser par notre courbe de zéro.

1.2.3. Procédure de manipulation.

Le grand domaine d'étude appelait une compensation des mesures par des mesures de zéro. En effet notre banc de sortie comprend deux voies géométriquement et optiquement inéquivalentes se terminant par deux détecteurs.

Il fallait compenser :

- le fait que les deux trajets optiques correspondant aux voies (1) et (2) sont de longueur inégale : l'absorption de la vapeur d'eau, en particulier, dans l'infra-rouge proche est assez élevée dans l'atmosphère assez humide qui règne généralement dans la pièce. On peut observer ce spectre lorsque le rapport signal sur bruit est très bon sur les deux voies de mesures. Ceci n'est pas étonnant si l'on se souvient que la longueur optique totale du montage est de 11 m environ.

- Les deux trajets sont optiquement inéquivalents, les éléments (objectifs) placés sur les deux faisceaux n'étant pas les mêmes. On doit également tenir compte du cryostat sur la voie de mesure. Les propriétés réfléchissantes de la lame séparant le faisceau en 2 à la sortie du monochromateur dépendent également de son indice de réfraction qui est une fonction de la longueur d'onde. Enfin, les caractéristiques de deux PM de type identique ne sont en principe (et en pratique) jamais identiques en fonction de λ. Il s'avéra que les différences étaient mêmes assez remarquables, surtout pour les PM de type S_1 du côté (peu utile) des courtes longueurs d'onde.

Pour compenser toutes ces erreurs systématiques possibles nous avons fait des expériences de zéro standards dans les conditions où nous opérions à température ambiante, à 77° K et à 4,2° K avec un cryostat contenant les liquides cryogéniques, mais sans échantillons. En raison de la précision exigée nous avons dû fixer les conditions opératoires des sources, et les valeurs de la haute tension appliquée aux bornes des PM, et nous nous sommes tenus à ces valeurs pour une série d'expériences donnée , les seuls changements de sensibilité des amplificateurs à détection synchrone étant autorisés. Des vérifications de zéro nous ont permis de constater que l'erreur ainsi faite ne dépassait pas des dérives tolérables ; la tension des PM était assez critique et une erreur pouvait créer des "pics", alors qu'un changement de la puissance des sources conduisait surtout à une "dérive" monotone en fonction de λ.

Ces courbes de zéro étaient évidemment faites avec les filtres passe-bas en place ; ces filtres étaient des gélatines

- Kodak Wratten 29 utilisées à partir de 6800 Å environ,

et

- Kodak Wratten 88 utilisées à partir de 7800 Å.

L'exploitation des données se compliquait et imposait le recours à l'ordinateur ; un programme calculant directement le coefficient d'absorption $K(\lambda)$ était mis au point, la machine étant alimentée chaque fois par la bande perforée de compensation et celle correspondant à l'expérience, échantillon en place, dans le même domaine. Ces résultats sont introduits dans un traceur de courbe moyennant un programme fixant les échelles.

5.2. Mesures de résonances paramagnétiques électroniques.

5.2.1. Appareillage électronique.

Des expériences préliminaires à température ambiante ont été effectuées à Paris à l'École Normale Supérieure sur un appareil VARIAN et à la société THOMSON CSF dans les années 1966-1968. Malheureusement, tous les phénomènes reliés aux défauts ponctuels n'ont été observés par la suite qu'à 4,2°K, et il n'est pas étonnant que les mesures préliminaires faites aient surtout permis de suivre l'altération en surface des échantillons grâce au signal de Cu^{++} dans les composés cuivriques hydratés.

A partir de 1970, nous avons disposé d'un équipement complet de r.p.e. THOMSON CSF, en bande X; il est composé d'une baie électronique THN 252 et d'un aimant dont les pièces polaires n'ont que 100 mm de diamètre. L'homogénéité de cet aimant est suffisante pour nos mesures. Sur un cm^2, autour de l'échantillon, le champ ne varie que de 30 mG environ et aucune des raies observées n'a moins de 1G de large. L'excursion en champ $0G < H_o < 5500G$ est également suffisante pour les études sur CuCl et Cu_2O. Pour les composés ternaires il n'en est pas de même et nous avons été limités par les champs disponibles.

Nous ne nous appesantirons pas sur la description de cet appareil, sinon pour signaler qu'il s'est révélé remarquablement fiable, et plus facile à manipuler que d'autres appareils de r.p.e. que nous avons eu l'occasion d'essayer. Les difficultés de fonctionnement ont surtout eu comme origine certains parasites de secteur, pouvant conduire à un décrochement de la stabilisation automatique en fréquence. D'un autre côté, nous avons dû "tropicaliser" partiellement l'appareil, celui-ci fonctionnant comme le montage spectrophotométrique décrit ci-dessus dans une atmosphère souvent humide, dont la température pouvait passer de 18°C à 27°C en l'espace d'une journée. La dérive qui en résulte,correspond pour cette plage de température à 0,5 Gauss au maximum et n'est par conséquent pas très gênante.

Nous avons également prévu des modifications qui nous ont permis d'illuminer l'échantillon in situ. Pour accroître les possibilités de remplissage de la cavité, en particulier avec le cryostat en place, nous avons prévu un réglage de la plus grande dimension de la cavité résonante par une gamme de "pistons" rectangulaires opaques ou garnis de fentes pour illumination. Ces fentes ont une largeur de 1,1mm seulement et sont écartées de 2,5mm entr'elles, pour éviter une baisse trop grande du coefficient de surtension.[5]

5.2.2. Cryogénie.

En raison des faibles dimensions de l'entrefer de l'électroaimant nous avons dû utiliser une cavité rectangulaire et un cryostat à doigt. Comme le montre la figure(fig.5.6) ce cryostat est long et la queue(non argentée) est fine. L'évaporation de l'hélium est évidemment assez rapide(de l'ordre de 0,3ℓ à l'heure) malgré l'écran que forme l'enveloppe de N_2 liquide contenue dans le vase de polystyrène expansé. Afin de pouvoir démonter rapidement le cryostat pour nettoyage ou réargenture nous n'avons pas collé le vase en polystyrène; de toute manière ce collage ne garantit pas l'étanchéité absolue nécessaire ici: en effet on opère à forte énergie hyperfréquence, l'introduction de l'azote dans la cavité serait fatale à la diode de détection et les masses d'araldite dans lesquelles sont noyées les bobines de modulation du champ se fendraient. Aussi nous avons opté pour un procédé très simple qui avait déjà permis de bloquer des bulles d'azote au fond d'un cryostat en verre classique. La base du vase en polystyrène garnie d'un peu d'ouate est appliquée contre le cryostat en quartz avec des cordes à piano. Avant de faire couler l'azote liquide on verse un peu de glycol, qui, retenu par l'ouate, étanchéifie parfaitement le raccord des deux cryostats en se solidifiant. Il suffit, en fin de manipulation, d'enlever le cryostat avant son réchauffement complet. Le glycol présente un autre avantage: il ne corrode pas le laiton en surface contrairement à l'eau.

Un support permet la rotation de 360° du système autour d'un axe vertical, perpendiculaire au champ magnétique statique, et des petits mouvements de $\pm$ 0,5° environ suivant les autres directions à l'aide de trois vis moletées.

Figure 5.5. Vue d'ensemble de l'appareillage de résonance paramagnétique électronique.

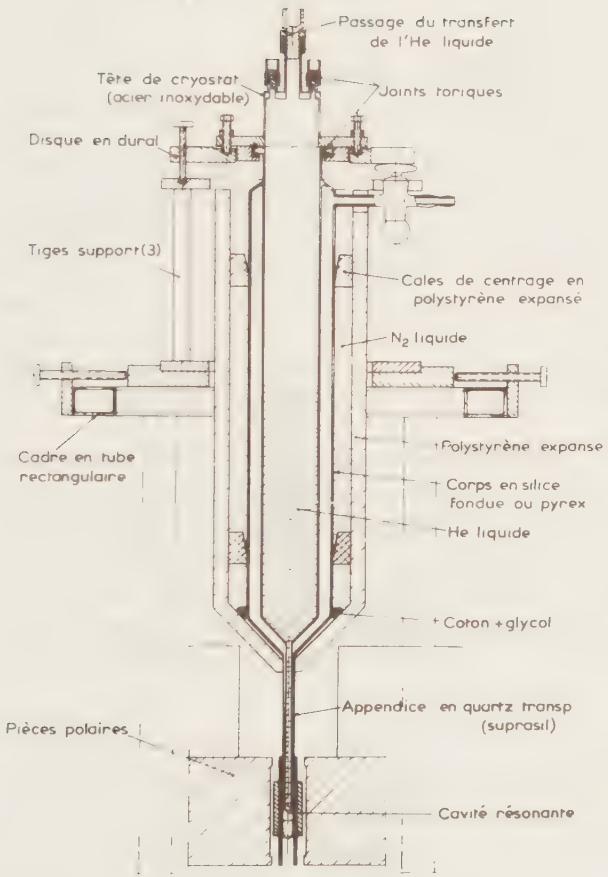


Figure 5.6. Schéma du cryostat du montage de la résonance paramagnétique électronique.

On a indiqué l'encombrement des bobines de l'aimant, et du cadre supportant la partie fixe du palier (pièce sur laquelle agissent les vis calantes latérales).

Les expériences étant en général suffisamment longues, nous opérons en transfert d'He continu. Ce transfert doit se faire en même temps que la rotation du cryostat; ceci ne pose pas de difficultés spéciales moyennant quelques précautions opératoires concernant le givrage de la tête du cryostat.

5.2.3. Modes opératoires.

L'étalonnage de g a été fait systématiquement avec des monocristaux de D P P H. De plus il est vérifié avec les valeurs obtenues directement à l'aide des gaussmètres AEG et AOIP à résonance magnétique nucléaire et d'un fréquencemètre.

Rappelons que nous opérons avec un champ hyperfréquence (H_1) perpendiculaire au champ externe(H_o); H_o est parallèle au champ produit par les bobines de modulation. Les formules utilisées dans l'exploitation sont valables pour ce cas. Les méthodes d'exploitation sont indiquées dans le paragraphe 1 du chapitre3.

Nous aurions pu faire une sommation de nombreux passages à l'aide d'une interface entre la sortie X-Y et le multicanal utilisé dans le montage spectrophotométrique. Cela ne s'est pas révélé nécessaire en raison des signaux obtenus et surtout de l'absence de dérives instrumentales en Y. De plus, les spectres observés présentent souvent beaucoup de composantes (surtout pour Cu_2O) et 400 points de mesures n'auraient pas suffi.

L'illumination des échantillons est effectuée avec une lampe OSRAM HBO 200W munie de filtres. Sans filtres on peut estimer à 100-200mW l'énergie du faisceau intercepté par l'échantillon: une telle illumination en lumière totale conduirait évidemment à une consommation d'Hélium très élevée, et les expériences doivent être limitées à une heure dans ce cas.

L'étanchéité de la tête du cryostat permet le pompage de l'Hélium. Nous avons été limités à des températures de l'ordre de 1,8 à 2°K, obtenues pendant 30-45 minutes(on ne peut plus rester en transfert continu dans ce cas). Ce n'est que pour $AgGaTe_2$ que nous avons été obligés de descendre systématiquement au-dessous de 4,2°K, aucun signal n'étant vraiment exploitable à 4,2°K.

Les mêmes cryostats ont été utilisés pour l'azote liquide

CHAPITRE 6

DEFAUTS PONCTUELS DANS LES HALOGENURES CUIVREUX

Dans ce chapitre, nous décrirons rapidement les méthodes de préparation des halogénures de cuivre, et les techniques de dopage. Ensuite nous décrirons les spectres d'absorption optiques et de résonance paramagnétique des défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques, avant de discuter l'ensemble des résultats.

6.1. Préparation des échantillons.

Les études faites sur la cristallogénèse des halogénures cuivreux purs ont été décrites en grande partie dans la thèse de C.SCHWAB.[1] Nous passerons donc rapidement sur ce qui a déjà été décrit[1-4] afin d'insister particulièrement sur les propriétés que l'on peut déterminer par une caractérisation pour chaque méthode de préparation. Ensuite nous décrirons les différentes méthodes de dopages.

6.1.1. Purification des halogénures cuivreux.

6.1.1.1. Purification du chlorure cuivreux.

La fusion des produits du commerce ne donne en général pas de polycristaux incolores. Il faut donc passer par une méthode de purification du produit de départ.

Cette méthode de purification a fait l'objet d'un brevet exploité par RHONE-POULENC[5]. Rappelons que l'on procède en trois étapes à partir du chlorure cuivreux commercial.

- Les composés cuivriques sont d'abord éliminés par une dissolution dans l'acide chlorhydrique, et une précipitation de CuCl dans l'eau distillée par décomposition du complexe cuprochlorhydrique.

- Après un rinçage à l'acétone et un séchage sous vide, une distillation à 450° et une sublimation lente, à température légèrement inférieure au point de fusion, sont effectuées sous vide dynamique de 10^{-6} Torr. Ceci permet d'éliminer totalement les composés cuivriques.

- Enfin les impuretés sont éliminées par fusion de zone dans des ampoules de quartz scellées sous une pression de 10^{-6}Torr.

Un tel produit de départ est maintenant disponible chez RHONE-POULENC. Aussi l'achetons-nous pour les cristallogénèses. Les résultats typiques suivants ont été obtenus par analyse spectrographique d'émission. (Tableau 6.1.)

6.1.1.2. Préparation et purification du bromure cuivreux.

L'adaptation du procédé précédent au bromure cuivreux ne soulève pas de difficultés nouvelles.

On attaque de la tournure de Cu par une solution d'acide bromhydrique à 40%. Le complexe cuprobromhydrique ainsi formé est décomposé par l'eau distillée et CuBr précipite. Cette solution est très oxydable et ne peut être conservée claire qu'à chaud et en présence de Cuivre.

Le bromure cuivreux cristallisé, qui précipite, est recueilli sur un filtre, lavé à l'acétone et séché sous vide primaire, en présence d'un piège à azote liquide destiné à protéger le système de pompage.

Après cette purification chimique, on soumet CuBr à un double traitement sous vide. Une première distillation à 520°C est suivie par une sublimation lente. Le condensat est recueilli et fondu dans une ampoule scellée sous vide dynamique (10^{-6}Torr).

TABLEAU 6.1.

ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE D'EMISSION

MATERIAU	ELEMENTS PRESENTS dosés (ppm)	ELEMENTS PRESENTS (limite de détection)
CuCℓ polycristallin.(1969)* et (1972) (Prolabo,réf.IE type OD)	Si 5 Al 20 Mg (5)** Ca 20 Sn 10	Fe (10)** Pb Ag (1)** Ni
CuBr polycristallin(1969)*	Mg 80 Ca 120 Ag 40 Ni 320 Fe 10	
CuBr polycristallin(1972)*	Ca+Si+Ag+Al+Fe= 50	Pb
CuI polycristallin(1972)*	Ca 30 Fe (10)** K (10)** Mg (5)** Ag 1 Al Si Pb	Ni Co

* Les analyses ont été effectuées en 1969 par M.GODEFROY du CNET (Issy les Moulineaux), en 1972 par Melle JOUCLA au Laboratoire de Spectroscopie.

** Les valeurs entre parenthèses sont proches de la limite de détection: elles ne représentent qu'un ordre de grandeur. Elles sont dans la colonne de gauche(éléments dosés) quand la présence est sûre.

On termine la purification par une fusion de zone. On effectue une vingtaine de passages d'une zone fondue de 2cm sur un barreau de 20cm environ à une vitesse de 3cm/heure.

Pour obtenir une purification aussi efficace que pour CuCl, il semble nécessaire d'augmenter le nombre de passages. De plus, nous effectuons toutes les opérations de traitement sous vide et la fusion de zone dans des tubes en silice fondue. Le barreau polycristallin obtenu en fin d'opération est transparent, mais contrairement à CuCl et CuI, il présente une légère coloration jaune, due à l'absorption fondamentale qui empiète nettement sur le domaine visible à température ambiante.

6.1.1.9. Préparation et purification de l'iodure cuivreux.

L'adaptation du même processus à l'iodure cuivreux soulève quelques difficultés qui n'ont pas encore été entièrement résolues: lors du traitement sous vide on observe en particulier un dégagement important d'iode; cela est sans doute à l'origine des difficultés concernant la reproductibilité des propriétés physiques.

Préparation du produit de départ.

L'iodure cuivreux est obtenu par attaque de cuivre métallique par une solution d'acide iodhydrique. Contrairement aux autres halogénures, il n'est pas nécessaire de décomposer un complexe par de l'eau pour obtenir le sel, ce dernier précipite au fur et à mesure de sa formation en solution.

La poudre n'est plus lavée à l'acétone, en raison de la réactivité de l'iode, mais uniquement lavée à l'eau puis séchée sous vide.

Traitement sous vide.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, on observe au cours du chauffage sous vide, même à des températures inférieures au point de fusion, un important dégagement d'iode. Ce fait est vérifié en particulier par les condensations qui se font au niveau du piège à azote. Nous n'avons pas pu déterminer si ce phénomène est lié à la décomposition sous vide de l'iodure ou à une concentration plus importante des composés cuivriques ou d'iode en excès au niveau de la poudre de départ.

Fusion de zone.

Afin d'éviter toute décomposition au cours de cette opération, les ampoules sont scellées sous atmosphère d'azote.

6.1.2.Cristallogénèse des halogénures cuivreux.

La principale difficulté de la croissance des monocristaux d'halogénures cuivreux à partir des matériaux préalablement purifiés, est liée à l'existence des phases multiples dont les points de transformation successifs sont rappelés dans le tableau suivant(tableau 6.2.), qui mentionne également les températures de fusion

TABLEAU 6.2.

Transformation Blende $\rightleftarrows$ Wurtzite	Transformation Wurtzite $\rightleftarrows$ Phase cubique haute température	température de fusion
CuCl 407°C		422°C
CuBr 391°C	470°C	488°C
CuI 402°C	440°C	602°C

L'expérience montre en outre qu'il y a impossibilité de conserver l'état métastable, à température ordinaire, les phases se formant aux hautes températures. Cette constatation impose donc le choix de méthodes de croissance permettant d'opérer la cristallisation à des températures inférieures au point de transformation "Blende $\rightleftarrows$ Wurtzite.

6.1.2.1.Cristallogénèse des halogénures cuivreux.

Pour la bibliographie concernant les différentes méthodes, nous renvoyons à la thèse de Ç.SCHWAB.[1] Nous avons retenu deux méthodes: la croissance en phase vapeur et la croissance en flux.

La méthode de croissance à partir du bain fondu, par la méthode de STOCKBARGER[6-8] ou le tirage par la méthode de

CZOCHRALSKI[9-10], fournit des cristaux dont les dimensions sont en dessous du cm^3 (typiquement 5x5x5mm); ces cristaux présentent des mâcles importantes et des tensions résiduelles importantes qui se manifestent par une biréfringence optique. Elle n'est appliquable qu'à CuCl dont le point de transformation est proche de la température de fusion.

La croissance de monocristaux de CuCl à partir des solutions[11][12] et la croissance en gel[13][14][15] fournissent des cristaux présentant peu de défauts étendus(dislocations, mâcles) et se présentent sous forme de tétraèdres réguliers de quelques mm d'arête. Les essais de r.p.e. que nous avons pu faire sur de tels échantillons confirment les renseignements que donnent les auteurs, à savoir que ces cristaux sont instables, et tendent à se recouvrir rapidement d'une couche verte de chlorure cuivrique hydraté.

6.1.2.1.1.Croissance en phase vapeur.

Nous sommes partis de la méthode de NEUHAUS et RECKER[11] qui est une modification de la méthode de PIPER et POLICH: on opère sous vide permanent(10^{-6}Torr). L'ampoule comporte des orifices d'évacuation et un étranglement permettant la sélection d'un germe unique.

Sur la figure 6.1. on voit l'ensemble du montage et le schéma du four. Ces installations ont été reprises pour la cristallisation de CuBr.

Dans le cas de CuCl, rappelons que l'on opère typiquement avec une vitesse de déplacement du four par rapport à la charge de 1mm/jour. Nous avons appliqué la méthode de croissance par transfert en phase vapeur au bromure cuivreux.

On observe une tendance à la formation de plusieurs cristaux accolés suivant un plan(111) commun; par ailleurs il semble plus facile d'obtenir et de contrôler la croissance des cristaux à face plane. Des trainées des cassures apparaissent fréquemment;nous n'avons pas pu les corréler directement à une modification des paramètres extérieurs.

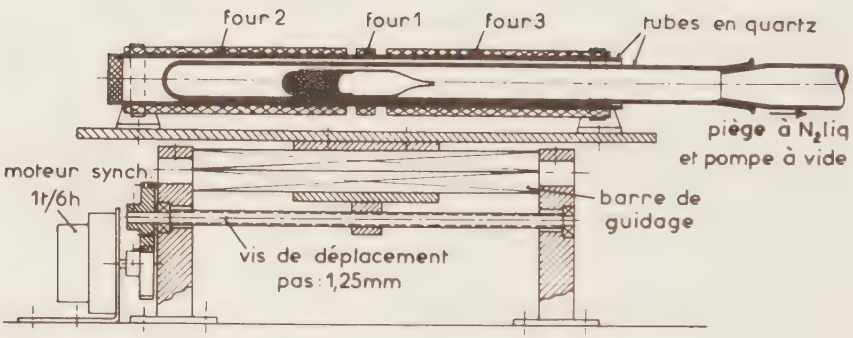


Figure 6.1. Schéma de l'installation de tirage de monocristaux de CuCl par transport physique en phase vapeur.

6.1.2.1.2. Croissance en flux. (10) (7) (11) (16) (17) (18)

L'impossibilité d'appliquer la méthode du transfert en phase gazeuse à l'iodure cuivreux nous a amené à développer une méthode de flux, dont nous rappellerons le principe ci-après.

6.1.2.1.2.1 Méthode du déplacement d'une zone solvante fondue. (19) (20)

Le schéma de principe est donné par la figure 6.2. Une zone solvante fondue, obtenue par adjonction locale d'un fondant à la charge, permet d'abaisser la température du bain à une température inférieure au point de transformation de phase le plus bas, qui correspond au changement de la phase cubique "blende" en phase hexagonale "wurtzite" pour les halogènures cuivreux.

Cette zone fondue, maintenue à température fixe, est alors déplacée au travers de la charge polycristalline à vitesse constante. Ce mouvement de translation est obtenu à l'aide d'un moteur à vitesse variable, permettant de sélectionner une vitesse de tirage comprise entre 1 et 10mm/jour.

La germination peut être initiée, soit à partir d'un germe naturel, soit à partir d'un germe préorienté.

Dans le cas du montage en vertical décrit par la figure 1, un mouvement de rotation a pour but d'homogénéiser les gradients thermiques au niveau de la zone fondue. Ce mouvement de rotation uniforme(1t/mn) est assuré par un micromoteur synchrone.

Cette technique, qui permet d'effectuer aussi bien des tirages verticaux qu'horizontaux, présente certains avantages sur les techniques de flux habituelles, basées sur une recristallisation le long d'un solidus. On opère dans des conditions stationnaires de température et de concentration au niveau des interfaces liquide-solide, ce qui assure une bonne homogénéité du monocristal. La zone fondue peut, en principe, être déplacée sur une longueur illimitée.

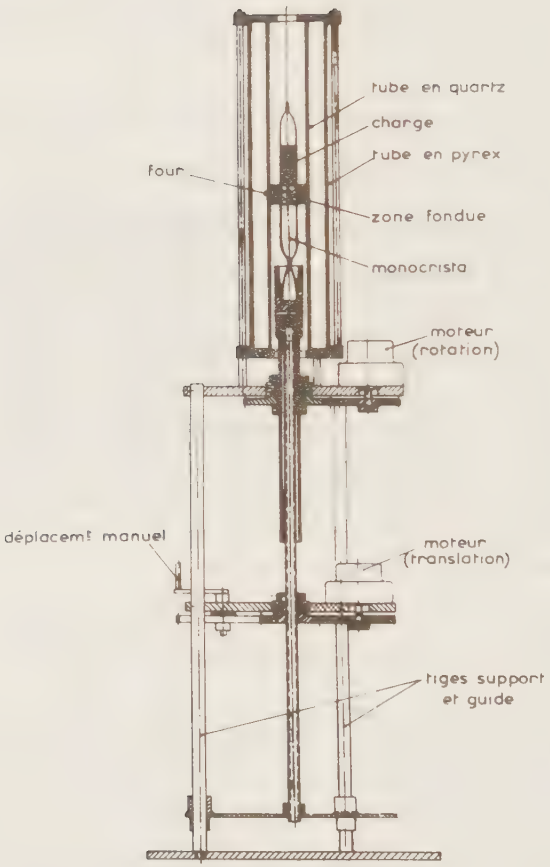


Figure 6.2. Schéma de l'installation de tirage de monocristaux de CuCl par la méthode de la zone solvante fondue.

En dehors des avantages propres à cette technique, deux raisons essentielles nous ont guidés dans le choix d'une méthode de flux: d'une part, cette technique pouvait potentiellement être appliquée à la cristallogénèse de tous les halogénures cuivreux, d'autre part, elle est mieux adaptée à la préparation de monocristaux de grandes dimensions($>1cm^3$) que le transport en phase vapeur.

6.1.2.1.2.2.Le chlorure cuivreux.

Le meilleur fondant est le chlorure de baryum anhydre, $BaCl_2$ [7], dont le coefficient de ségrégation est très important puisqu'aucune contamination du monocristal par Ba n'a pu être décelée dans les conditions habituelles de l'analyse spectrochimique d'émission($<10ppm$). C'est le flux que nous avons généralement employé pour les cristaux purs et dopés.

Le choix de la teneur en $BaCl_2$ n'apparaît pas critique (10-25%molaire), à condition de rester en dessous de 407°C pour la zone fondue. Par contre, il importe que la zone soit suffisamment large(2 à 2,5cm), de sorte qu'un fort régime de convection s'établisse, assurant un brassage énergique du bain fondu.

6.1.2.1.2.3.Le bromure cuivreux.

En l'absence d'un appareillage thermique adéquat au laboratoire, c'est par des essais empiriques que nous avons recherché un fondant pour ce matériau.

Les essais avec le bromure de baryum s'étant avérés négatifs, nous avons retenu le bromure de potassium qui, à une concentration de 20% molaire, abaisse le point de fusion endessous de 391°C.

A l'opposé du cas précédent, ce fondant provoque une contamination par K qui n'est pas négligeable($C_{mol} \simeq 100$ ppm). Ceci entraîne une diminution de la transparence du cristal par suite d'une microségrégation au cours du refroidissement à température ambiante.

Ceci provient sans doute d'une incorporation plus facile des cations monovalents dans le réseau cristallin du CuBr, à température élevée, comparativement aux cations bivalents.

6.1.2.1.2.4.L'iodure cuivreux.

On observe généralement un excès d'iode, qui se traduit par une coloration brunâtre lorsqu'on applique le même procédé de purification à CuI qu'aux autres halogénures cuivreux.

Il peut être éliminé simplement en portant la zone de condensation au cours du traitement thermique,sous vide dynamique à une température suffisante(∿250°C).

Après différents essais de fondants(PbI_2, SbI_3, BaI_2), c'est l'iodure de potassium qui a fourni, à une concentration de 15% mol, les meilleurs résultats pour la croissance en flux.

Dans ce cas, une amélioration notable aux problèmes de contamination a pu être apportée en opérant par une fusion de zone horizontale, aussi bien pour la purification que pour le tirage des monocristaux.

En conclusion, cette méthode de flux permet de préparer des cristaux d'halogénures cuivreux de qualité moyenne. Des études complémentaires, en dehors de la recherche de nouveaux fondants, par une meilleure adaptation de la technique (gradient de température, vitesse de la croissance, orientation des germes, etc...) devraient apporter encore quelques améliorations sensibles.

La figure 6.3. illustre la qualité actuelle des différents cristaux préparés en flux; il s'agit de plaquettes monocristallines polies, taillées perpendiculairement à un axe binaire.

Les figures 6.4. et 6.5. illustrent les propriétés optiques linéaires des halogénures cuivreux polycristallins, après la purification par fusion de zone.[21]

INDICES DE REFRACTION $n(\lambda)$ DES HALOGENURES CUIVREUX

CuCl, CuBr et CuI

λ (Å) (élément utilisé)	$n(\lambda)$ de CuCl	$n(\lambda)$ de CuBr	$n(\lambda)$ de CuI
4047 (Hg)	$2{,}153_5 \pm 0{,}001$	(Dans le bord d'absorption des transitions électroniques bande à bande et excitonique de CuBr et CuI)	
4078 (Hg)	$2{,}141_0 \pm$ "		
4358 (Hg)	$2{,}072_0 \pm$ "	$2{,}336_5 \pm 0{,}002$	$2{,}562_1 \pm 0{,}002$
4678 (Cd)	$2{,}033_6 \pm$ "	$2{,}229_0 \pm$ "	$2{,}461_7 \pm$ "
4680 (Zn)	$2{,}033_6 \pm$ "	$2{,}226_3 \pm$ "	
4722 (Zn)	$2{,}029_5 \pm$ "		
4800 (Cd)	$2{,}023_4 \pm$ "	$2{,}207_2 \pm$ "	$2{,}448_5 \pm$ "
4811 (Zn)	$2{,}022_3 \pm$ "		$2{,}447_7 \pm$ "
5086 (Cd)	$2{,}004_2 \pm$ "	$2{,}171_5 \pm$ "	$2{,}411_0 \pm$ "
5461 (Hg)	$1{,}987_0 \pm$ "	$2{,}141_1 \pm$ "	$2{,}372_6 \pm$ "
5770 (Hg)	$1{,}976_0 \pm$ "	$2{,}123_2 \pm$ "	$2{,}347_5 \pm$ "
5790 (Hg)		$2{,}122_1 \pm$ "	
5890 5896 (Na)	$1{,}972_6 \pm$ "	$2{,}117_4 \pm$ "	$2{,}342_8 \pm$ "
6071 (Rb)	$1{,}967_6 \pm$ "		
6160 (Rb)	$1{,}965_2 \pm$ "		
6362 (Zn)	$1{,}960_1 \pm$ "		
6438 (Cd)	$1{,}958_4 \pm$ "	$2{,}096_9 \pm$ "	$2{,}315_6 \pm$ "
6911 (K)	$1{,}951_1 \pm 0{,}00_2$	$2{,}083_5 \pm 0{,}004$	
6939 (K)			
7665 (K)	$1{,}941_1 \pm 0{,}002$	$2{,}069_5 \pm 0{,}004$	$2{,}280_2 \pm 0{,}004$
7699 (K)			

6.1.3. Comparaisons entre les produits obtenus par les différentes méthodes de cristallogénèse.

Ces comparaisons sont basées sur des caractérisations qui ne sont autres que les phénomènes étudiés dans ce travail. Nous les développerons donc ultérieurement.

6.1.3.1. CuCl.

La méthode de transport en phase vapeur fournit indiscutablement les meilleurs cristaux. Il n'y a pas d'absorption infrarouge à 1μ et, même dans les conditions de sensibilité limite pas de signal r.p.e. Cette méthode fournit également les cristaux les plus stables à l'air. Son inconvénient est sa lenteur: il faut un à deux mois pour fabriquer un cristal, alors que les mêmes dimensions peuvent être obtenues par la méthode de la zone solvante fondue en deux à trois jours.

Avec les techniques de croissance utilisant un flux, on risque une contamination par le fondant. Elle dépend de la nature du fondant(de son taux de ségrégation) et de la vitesse de recristallisation. Cette contamination peut conduire à la précipitation d'agrégats de flux rendant le cristal laiteux. Ceci mène à une absorption résiduelle élevée dans la zone de transparence. Ce sont les chlorures de Ba ou de Sr qui donnent les meilleurs résultats. Il reste toutefois toujours une légère bande d'absorption à 1μ, et un spectre r.p.e. qui semble caractéristique des fondants du groupe II du tableau périodique, peut être observé.

6.1.3.2. CuBr et CuI.

Les mêmes remarques que pour CuCl peuvent être formulées pour CuBr.

En particulier il semble difficile de se débarasser des bandes d'absorption dans l'IR proche, également vers 1μ, dans le cas des cristaux obtenus par flux.

Dans le cas de CuI, la ségrégation d'agrégats n'a pas toujours pu être contrôlée et l'absorption résiduelle dans l'IR peut varier entre des coefficients de $1cm^{-1}$ et $10cm^{-1}$.

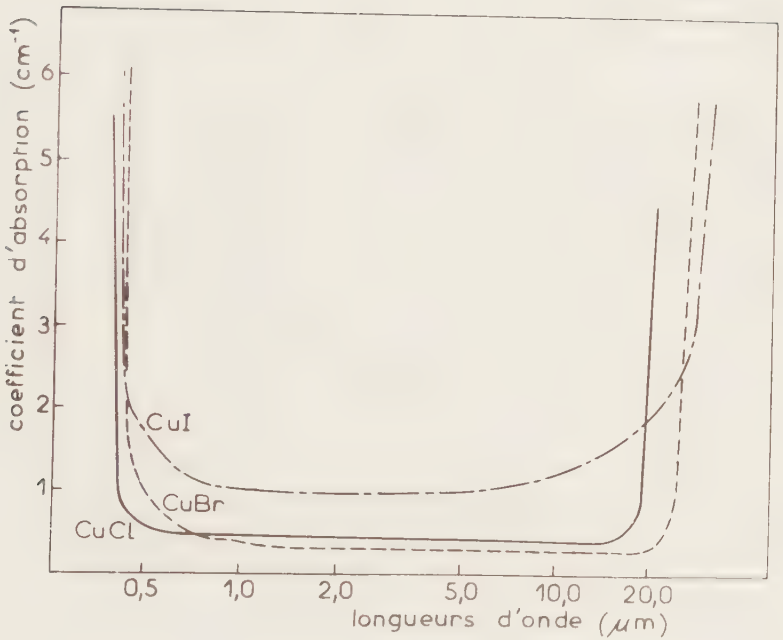


Figure 6.4. Constantes optiques des halogénures de cuivre: coefficient d'absorption à température ambiante (295°K) des matériaux polycristallins après fusion de zone (On a tenu compte des pertes par réflexion).

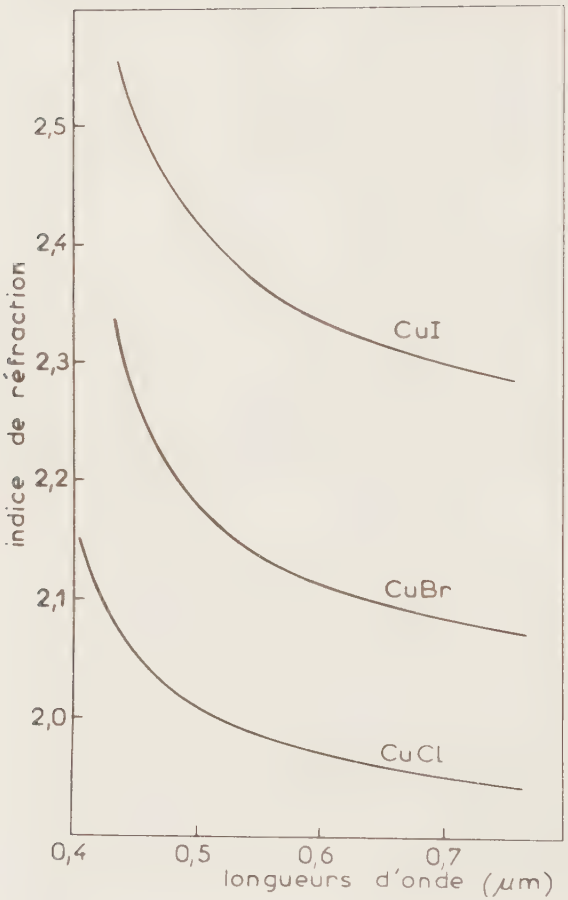
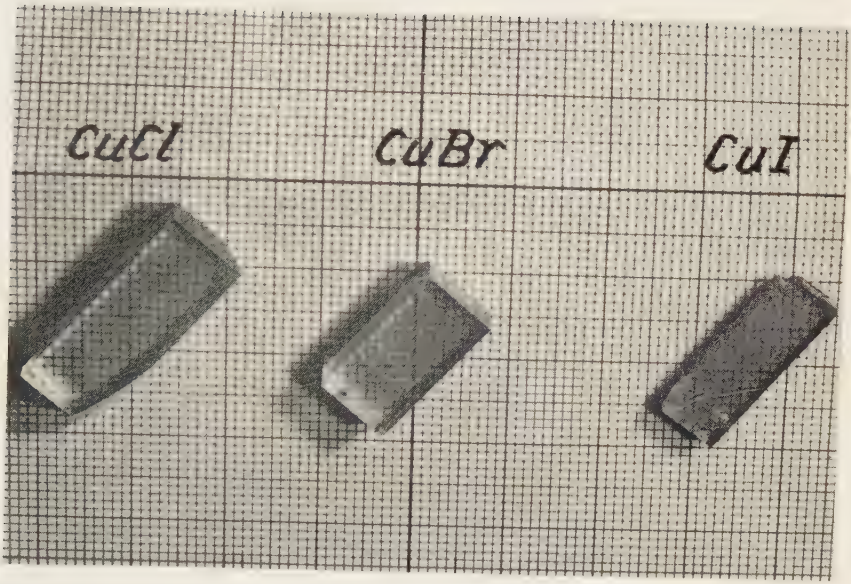


Figure 6.5. Constantes optiques des halogénures de cuivre: indices de réfraction à température ambiante (295°K) des matériaux polycristallins, mesurés par la méthode du minimum de déviation d'un prisme. Pour CuCl et CuBr, on a un bon accord avec les mesures anciennes (21); pour CuI, les valeurs sont plus élevées.

Figure 6.3. Echantillons d'halogénures cuivreux monocristallins préparés par la méthode du déplacement d'une zone solvante fondue.


CuCl
CuBr
CuI

De plus, quand l'absorption résiduelle est forte, les échantillons finissent par être opaques pour des longueurs d'ondes situées au-delà de 10µ. Un pic d'absorption résiduel est souvent observé à 1,7µ environ. On observe aussi un signal r.p.e. très intense, anisotrope, sans structure fine, qui n'a jusqu'à présent pas pu être attribué et qui a masqué tous les phénomènes dûs aux dopages.

6.2. Dopages des halogénures cuivreux.

Dans tous les cas il serait préférable de préparer un monocristal aussi parfait que possible, et, après caractérisation d'effectuer l'addition nécessaire et d'observer la différence dans la propriété étudiée. Cette méthode n'est pas toujours celle que nous employons: on a souvent recours à la méthode inverse qui est de faire le mélange au niveau du produit de départ et de tenter la cristallogénèse. Dans le cas où la diffusion des éléments additionnés est rapide, on prend la première méthode(par exemple: l'addition des métaux dans la plupart des solides). Lorsque la mobilité des éléments additionnés est très faible dans le réseau on part d'un mélange. Nous allons décrire les dopages en suivant l'ordre correspondant aux méthodes: le dopage par mélange du produit de départ a été appliqué aux groupes VI, VII, II et I_B; le dopage par diffusion a été appliqué aux groupes VI et I_B.

6.2.1. Dopages par mélange du produit de départ.

Les dopages ne sont pas limités par les vitesses de diffusion des éléments additionnés. Nous avons donc utilisé cette méthode pour les dopages avec les éléments du groupe VI.

Aussi bien S que Se diffusent très mal dans CuCl. Pour cette raison nous sommes partis de barreaux dans lesquels la concentration est homogénéisée par fusion de zone.

6.2.1.1. S.

Nous avons tenté une cristallogénèse à partir d'un barreau dopé par la méthode du transport en phase vapeur. Mais la ségrégation est trop efficace;ce qui est un avantage pour l'obtention de cristaux très purs s'est donc révélé être un handicap pour

le dopage. Nous avons néanmoins trouvé des inclusions noires dans un cristal par ailleurs incolore; en outre, nos cristaux présentent beaucoup de défauts probablement induits par ces inclusions.

Nous avons par conséquent essayé d'appliquer la méthode de la zone solvante fondue à un barreau dopé. Celle-ci ne présente pas de difficultés particulières, et la ségrégation du fondant est quasi-totale alors que le soufre reste dans le réseau, au moins pour des concentrations atomiques comprises entre 5.10^{-6} et 10^{-3}. Pour des concentrations supérieures à 10^{-3} de soufre, il y a réaction entre CuCl et S: on observe des inclusions de CuS, le chlore libéré pouvant provoquer des explosions. Pour des diamètres de tubes de 5mm, nous avons tenté des mélanges à 10^{-2} de soufre: nous n'avons pas systématiquement une explosion mais la concentration dans le réseau ne correspond plus à 10^{-2} après la ségrégation du sulfure. Le dopage au Sélénium est plus difficile. Nous n'avons pas pu faire croître de monocristaux: il semble que Se ségrège au moins aussi bien que les fondants.

6.2.1.2.Eléments du groupe VII.

Nous avons essayé de préparer des cristaux de CuCl avec un excés de chlore en ajoutant $CuCl_2$ à CuCl par une fusion de zone . La couleur bleue qui apparaît à haute température n'est pas stable et l'on reste toujours en présence de deux phases à basse température, quelle que soit la vitesse de refroidissement. Nous n'avons pas tenté de fabriquer des monocristaux à partir d'un tel matériau à deux phases.

Rappelons que les dopages de CuCl avec CuBr ou CuI, conduisant à des centres isoélectroniques, sont possibles dans une large gamme, bien au delà de ce qui est convenu d'appeler un dopage. En effet les mélanges des halogènures cuivreux entre eux conduisent à des cristaux mixtes sur de grands intervalles de concentration.

Pour CuI l'effet du dopage en I a été étudié, au moins pour les propriétés de surface.[22] Cependant, avant de procéder à ces dopages il conviendra de résoudre les problèmes de la cristallogénèse du matériau pur.

6.2.1.3.Les éléments du groupe II.

Les dopages sont faits sur des barreaux polycristallins (Zn) ou monocristallins (Ba).

L'analyse montre par ailleurs qu'il reste toujours du Mg.

Zn est introduit sous forme de $ZnCl_2$ ou ZnS .(Ceci afin de corréler qualitativement la bande d'absorption à 1μ avec la présence de S.)

Ba est introduit dans tous les monocristaux sous forme de $BaCl_2$, qui est le flux utilisé pour la cristallogénèse. En principe, la ségrégation devrait être totale, mais une analyse poussée montre qu'il en reste toujours des traces.

6.2.1.4 Les éléments du groupe I_B.

Nous avons essayé d'introduire AgCl, toujours par la même méthode . Cela ne présente pas de problème à condition de partir de AgCl massif cristallisé incolore et non pas de la poudre. Sinon CuCl: Ag à 10^{-3} par exemple, au lieu d'être incolore, comme on peut s'y attendre, est bleu sombre. On peut vraisemblablement attribuer ceci à l'oxygène, au soufre et à l'eau fixés sur la poudre d'AgCl, même sous pompage à 10^{-6}Torrs.

Il est possible de réaliser ces mélanges dans une large gamme, mais pour notre étude, nous nous sommes limités à des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-3}.

6.2.2.Dopages par diffusion.

On fait l'inverse: on part du monocristal(en général préparé par transport en phase vapeur) et on tente d'introduire des éléments par diffusion.

Si l'on compare aux composés II-VI, on doit s'attendre à ce que les éléments du groupe VI diffusent très mal. Nous l'avons en effet vérifié; mais il faut cependant remarquer que, comparativement aux composés II-VI, on est limité à des températures très basses.

6.2.2.1.Groupe VII.

La diffusion du Cl_2 sous pression à 200°Csous quelques atmosphères se fait certainement très mal: le cristal ne se colore pas, mais se recouvre d'une pellicule brune qui est du $CuCl_2$ anhydre. Ce n'est qu'en fondant le CuCl qu'il y a mélange avec la couche superficielle.

6.2.2.2.Groupe VI.

- Oxygène: en chauffant un cristal de CuCl dans l'air ou dans l'oxygène, on arrive à faire bleuir le cristal. Comme dans le cas de CuCl: $CuCl_2$, cette couleur est instable quelque soit la vitesse de refroidissement. Mais malgré tout,ceci permet d'affirmer que l'oxygène diffuse dans le cristal assez rapidement au-dessus de 100°C environ. Si l'on chauffe au-dessus de 200°C la réaction d'oxydation en surface est plus rapide que la diffusion, et il se forme une couche de CuO et de $CuCl_2$ en surface.

- Soufre: en chauffant CuCl dans une ampoule avec S à 200°C à quelques atmosphères, pendant des périodes allant jusqu'à 15 jours, nous n'avons observé que des attaques superficielles. Comme l'indiquent JEANNIN et DELAFOSSE[23] qui ont longuement étudié les réactions de sulfurisation des halogènures cuivreux, ces attaques commencent aux défauts apparents du cristal(mâcles, marches, fendillements etc....) La r.p.e. permet de mettre en évidence une diffusion tout à fait négligeable.

Une telle difficulté n'a rien d'étonnant. En raison du diamètre des atomes, on peut s'attendre à ce que S, Se et Te diffusent très mal.

Par contre dans le cas de CuBr et CuI, les réactions de sulfurisation sont plus aisées que par cristallogénèse des mélanges.

CuBr bleuit au bout de 1 heure à 250°C sous la pression de vapeur saturante de S. Quant à CuI, cette réaction est très rapide déjà au-dessus de 150°C. Le cristal est brun en quelques minutes.

Certains auteurs admettent qu'un monocristal d'halogènure de cuivre peut être transformé en un monocristal de sulfure cuivreux. Nous n'avons pas pu reproduire ce fait par ailleurs fortement contesté.[24] Sur nos échantillons clivés le sulfure cuivrique croît en surface suivant des plaquettes hexagonales, dont le plan basal est parallèle au plan (111) de CuI.

6.2.2.3. Groupe I_B (addition de Cu, Ag, Au)

Des couches de 1µ déposées par évaporation sous vide sur un monocristal disparaissent apparemment dans la masse après 24h à 150°C. Dans le cas de Ag et Au, la couche devient verte, mais après diffusion il reste toujours du cuivre en surface qui leur donne un aspect rose; si l'on compare avec les composés II-VI, on devrait s'attendre à des diffusions par les sites de Cu et des sites interstitiels.[25] Les échanges avec du Cu par des créations de défauts Frenkel (l'ion étranger expulse un cuivre de son site dans un site interstitiel ou vers la surface et prend sa place) ne sont pas à exclure dans ces mécanismes de diffusion.

6.2.3. Créations de défauts par irradiation.

Nous n'avons jamais pu obtenir par irradiation UV ou γ de coloration stable à température ambiante.

Rappelons que notre but n'est pas de créer des centres colorés mais plutôt d'étudier ceux qui risquent d'être présents dans les conditions d'observations des complexes excitoniques.

Il est peut être possible de créer des défauts ponctuels et étendus par des irradiations (surtout à basse température) avec des particules(α,β ou neutrons), mais ce point dépasse notre sujet. Par ailleurs, il n'est pas sûr que ces centres soient stables à température ambiante, CuCl ayant un réseau qui a apparemment une très grande capacité de "guérison". Il semble très difficile de créer des défauts dans CuCl par des rayonnements UV, X ouγà température ambiante. En effet une irradiation avec 10 Mrad de γ * n'a montré aucun effet donnant lieu à une différence des propriétés optiques mesurables par rapport à CuCl non irradié.[26-28]

*Remarque : Nous remercions Monsieur le Professeur GROS pour la possibilité qu'il nous a offerte d'effectuer ces irradiations au service de Radiologie des Hospices Civils.

6.2.4.Traitements thermiques.

Les traitements thermiques, recuits sous vide ou sous atmosphère contrôlée sont faits en ampoules scellées dans une installation très simple: un four constitué d'un tube en quartz avec un enroulement de kanthal, un contrôle de température avec un capteur thermocouple et un galvanomètre, et une alimentation par autotransfo "Variac". L'ensemble est convenablement protégé pour éviter les risques en cas d'explosion. Ces risques proviennent surtout des échanges soufre-halogène dans CuCl.

6.2.5.Caractérisation.

La plupart des méthodes de caractérisation de CuCl furent déjà présentées de manière détaillée dans la thèse de C.SCHWAB.[1] Les mêmes méthodes sont appliquées au contrôle des matériaux dits"purs" utilisés comme matériaux de départ.

De plus, les phénomènes étudiés dans le présent travail peuvent être considérés comme des méthodes de caractérisation de CuCl, en particulier les spectres IR proches à 1μ et les spectres r.p.e.

Ceci fut possible dès la mise en évidence de la corrélation entre l'intensité des spectres et la concentration en impuretés, et a été utilisé sytématiquement par la suite avant et après chaque dopage d'un échantillon.

6.3. DEFAUTS PONCTUELS DANS LES HALOGENURES CUIVREUX. SPECTRES OPTIQUES ET DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

Nous n'avons pas tenté une étude exhaustive des dopages possibles sur les trois halogénures cuivreux. En principe, nous nous sommes limités à CuCl, pour lequel le matériau est le mieux défini ; nous n'avons fait de dopages de CuBr et CuI que lorsqu'ils permettaient éventuellement de résoudre les ambiguïtés possibles dans l'interprétation d'un résultat acquis pour CuCl. Nous nous sommes également limités à des perturbations chimiques qui permettent de reproduire les propriétés optiques et de transport déjà obtenues sur CuCl, mais qui n'ont jamais pu être attribuées à des défauts ponctuels définis, par exemple les modifications dans les intensités des raies d'émission des excitons libres et captés, les bandes larges vers 5000 Å , etc...
Pour cette raison, nous n'avons considéré que des centres stables : ceci est, nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une limitation importante en ce qui concerne les centres colorés "intrinsèques", c'est-à-dire non reliés à des impuretés.

Avant de doper CuCl avec des éléments étrangers, nous avons tenté de produire un matériau non stoechiométrique en ajoutant un excès de Cu ou Cl, ou $CuCl_2$. Les résultats de ces additions seront examinés au paragraphe 6.3.1.

Les dopages avec des éléments du groupe VI nous ont ensuite permis de retrouver les spectres d'absorption infrarouge appelés précédemment, faute de mieux, I et II.

Enfin, nous passerons en revue les résultats obtenus par des dopages avec des éléments des groupes II_A et I_B.

6.3.1. Addition des éléments constitutifs.

6.3.1.1. CuCl : Cu.

Lors de la purification du matériau de départ on sépare CuCl des composés cuivriques par une double sublimation. Dans ce processus il peut aussi rester du cuivre métallique par décomposition des chlorures. Celui-ci ne s'intègre pas au réseau et se sépare sous forme d'une deuxième phase. Dans CuI les inclusions sont souvent bien visibles ; elles se présentent sous forme de cristallites de forme géométrique bien régulière (cf. paragraphe 6.2.2.3.).

Une couche mince de Cu, déposée sous vide sur CuCl, semble diffuser rapidement vers l'intérieur. Aucune coloration n'apparaît dans le cristal. Nous avons mesuré, dans ce dernier cas, le spectre r.p.e. On observe une raie unique, fine (d'une largeur de 1-5 G selon les échantillons) avec un $g \simeq 2{,}001 \pm 0{,}001$, soit très légèrement inférieur au facteur de LANDE de l'électron. Son profil est asymétrique (cf. figure 6.30), ce qui indique un effet de DYSON[29][30]. Les caractéristiques de cette raie montrent que nous mesurons le signal d'électrons quasimétalliques dans les particules microscopiques métalliques. Nous n'avons jamais observé de spectre de Cu^0 atomique, pour lequel il est possible de prévoir les spectres expérimentaux à partir des spectres d'atomes de Cu^0 dans d'autres matrices (cf. chapitre 3).

Nous n'avons pu corréler aucun spectre d'absorption optique à ces défauts étendus : ceci n'est pas étonnant puisque leurs dimensions sont de l'ordre de 100 µ, et leur concentration très faible ne peuvent donner lieu à un spectre de diffusion.

6.3.1.2. CuCl + Cl_2

Si l'on ne se place pas dans des conditions de températures extrêmes pour le cristal, c'est-à-dire près du point de fusion de CuCl, Cl_2 ne rentre pas dans CuCl. Même à cette température, il faut une surpression de Cl_2 puisqu'on se trouve dans le domaine d'équilibre de CuCl dans le diagramme des phases Cu - Cl. Une couche de $CuCl_2$ est créée sur la surface du cristal. Elle peut être caractérisée

par r.p.e. par comparaison avec $CuCl_2$ anhydre.

6.3.1.3. $CuCl + CuCl_2$

Ce mélange est homogénéisé par fusion de zone. Aussi longtemps que l'on se trouve au-dessus de 100° C et pour des concentrations supérieures à 10^{-5} environ, le cristal présente une belle teinte bleue.

Aux basses températures, le cristal devient jaune laiteux ou brun suivant les concentrations (de 10^{-5} à 10^{-3}). La réaction est parfaitement réversible et semble sans "hystérèse". Il est, en particulier impossible de "bloquer" la coloration en trempant les échantillons à 250° C directement dans N_2 liquide, ce qui représente la trempe la plus brutale réalisable.

L'observation optique n'est pas commode aux températures élevées, en raison du rayonnement du corps noir dans la région du proche infrarouge. Ceci rend difficile une estimation de l'intégrale de la bande d'absorption large qui apparaît vers 0,6 - 1μ. Par ailleurs cette bande très large recouvre tout le domaine où sont observés tous les spectres d'absorption étudiés ci-dessous. Nous avons mesuré l'absorption à 6200 A°, où les spectres "I" et "II" sont peu importants, en fonction de la température (Fig. 6.6). On remarquera surtout l'"hystérèse" entre les points obtenus avec une température croissante et décroissante.

Nous avons également pu suivre la réaction

$$CuCl + CuCl_2 \rightleftarrows \underset{\text{(phase séparée)}}{CuCl \text{ bleu}}$$

à l'aide de la r.p.e.

En effet, $CuCl_2$ présente un signal caractéristique mesurable jusqu'à 200° C au moins ; ce spectre est donné sur la figure 6.7 à température ambiante, et sur la figure 6.8 pour des températures plus élevées. Un étalonnage en concentration relative est possible en fonction de la température, par comparaison avec

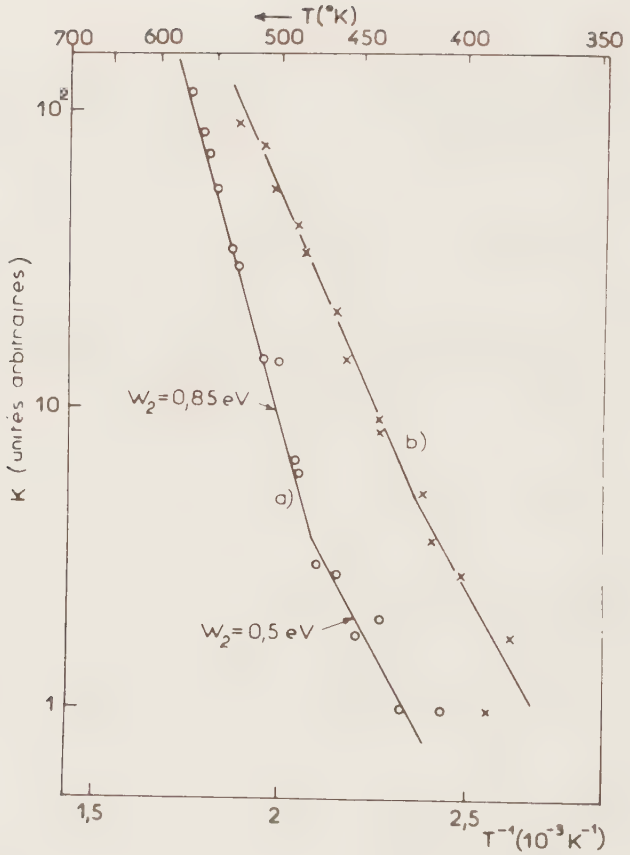


Figure 6.6. Coefficient d'absorption K de CuCl : 10^{-3} $CuCl_2$ à 6200 Å , en fonction de la température T :

a) température croissante

b) température décroissante.

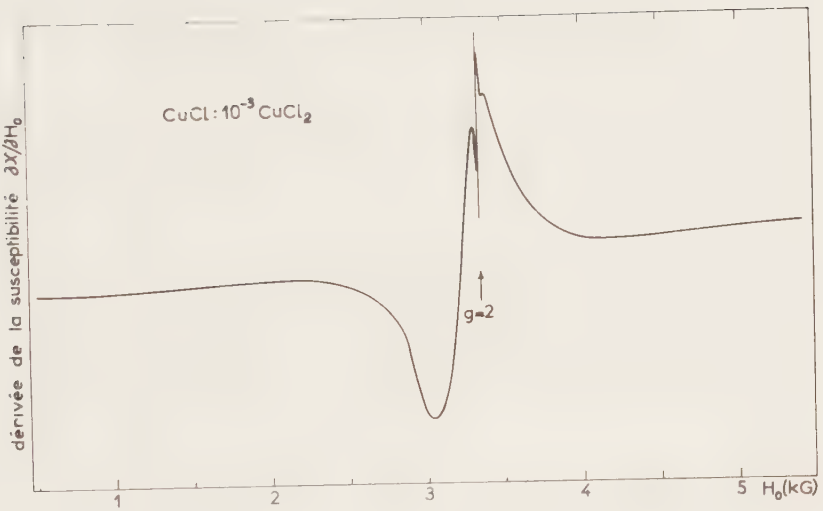


Figure 6.7. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : 10^{-3} $CuCl_2$ à température ambiante. La raie large est celle de la phase $CuCl_2$.

(La raie fine à g = 2 est due au marqueur DPPH.)

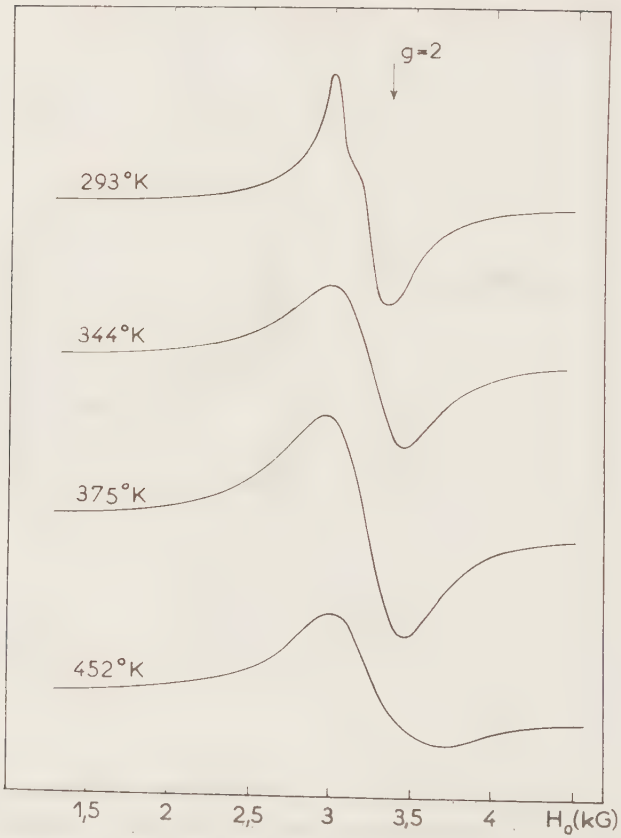


Figure 6.8. Spectre de résonance paramagnétique de CuCl : 10^{-3} $CuCl_2$ à différentes températures entre 293°K et 452°K (En ordonnée, la dérivée de l'absorption paramagnétique).

un étalon de SO_4Cu (ou, jusqu'à 100° C environ avec $SO_4Cu, 5H_2O$). La variation de l'absorption paramagnétique intégrée est donnée sur la figure 6.9. Au-dessous de 77° K on ne peut plus suivre la réaction de manière quantitative, $CuCl_2$ étant antiferromagnétique à très basse température*. (Déjà à 77° K on remarque que l'intensité ne varie plus tout à fait en $(T - \theta)^{-1}$. Pour cette manipulation, nous avons néanmoins porté le point avec la correction en $(T - \theta)^{-1}$. On voit qu'il y a une légère diminution apparente de la concentration en $CuCl_2$ par rapport à la température ambiante, alors que la quantité réelle n'a certainement pas changé.)

Déjà à température ambiante tout le $CuCl_2$ ségrège. Les microphotographies 6.10 a) à d), et 6.11 a) et b) montrent l'habitus de la phase qui ségrège, en fonction de la vitesse de refroidissement. A basse température, aucun spectre r.p.e. nouveau n'apparaît ; ceci peut avoir plusieurs causes :

- les centres créés ne sont pas paramagnétiques, soit le temps de relaxation spin-réseau est tellement court qu'ils ne sont observables qu'à très basse température. Le spectre r.p.e. à 4,2° K confirme ces hypothèses. On observe cependant toujours le spectre très modifié (on est en dessous de la transformation de phase), et très affaibli de $CuCl_2$.

Remarquons enfin que nous n'avons pas pu faire un étalonnage quantitatif absolu (en nombre de spins) de la concentration en $CuCl_2$, le niveau paramagnétique n'étant pas le niveau fondamental (et ne suivant pas exactement, pour cette raison, la loi en 1/T pour l'intensité d'absorption). Pour l'échantillon dont la cinétique est portée sur les figures 6.8 et 6.9 le dopage est de 10^{-3} $CuCl_2$. En comparant à température ambiante avec SO_4Cu, on devrait trouver un peu plus de 10^{-4} $CuCl_2$ à saturation du signal (vers 0° C).

6.3.2. Addition des éléments du groupe VI.

6.3.2.1. Les bandes I et II[26-27].

Avant de considérer les résultats obtenus par l'addition d'éléments

*Remarque : dans la loi en $(T - \theta)^{-1}$, $\theta = -107°$ K[31][32]

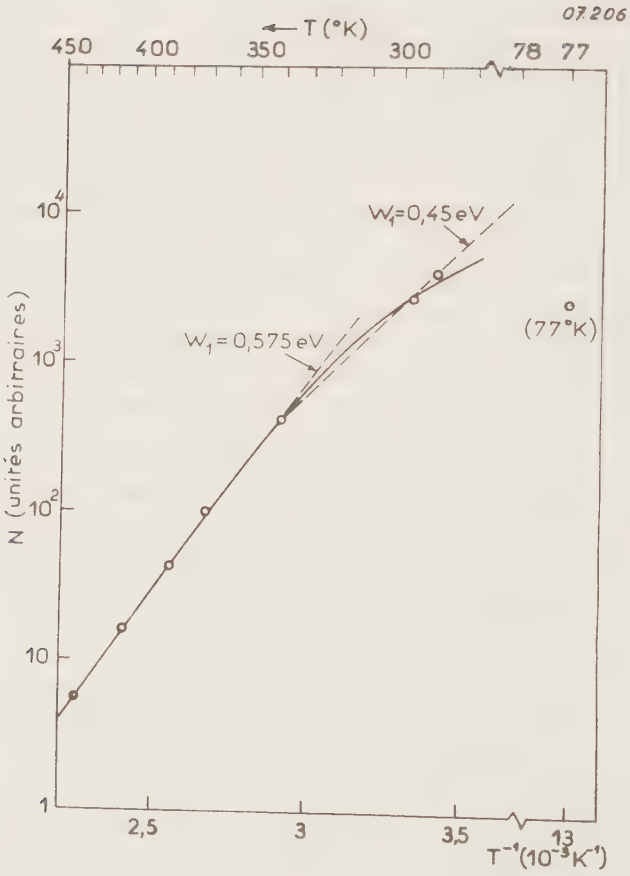


Figure 6.9. Absorption paramagnétique intégrée de $CuCl:10^{-3}CuCl_2$, exprimée en nombre de spins N, en fonction de la température T.

Figure 6.10. Ségrégation de $CuCl_2$ dans CuCl après un refroidissement lent (30 minutes à partir de 250°C).

a) L'axe du tube correspond à l'axe horizontal de la figure.

Figure 6.10.

b) Lame taillée dans une partie du barreau en dehors de l'axe du tube.

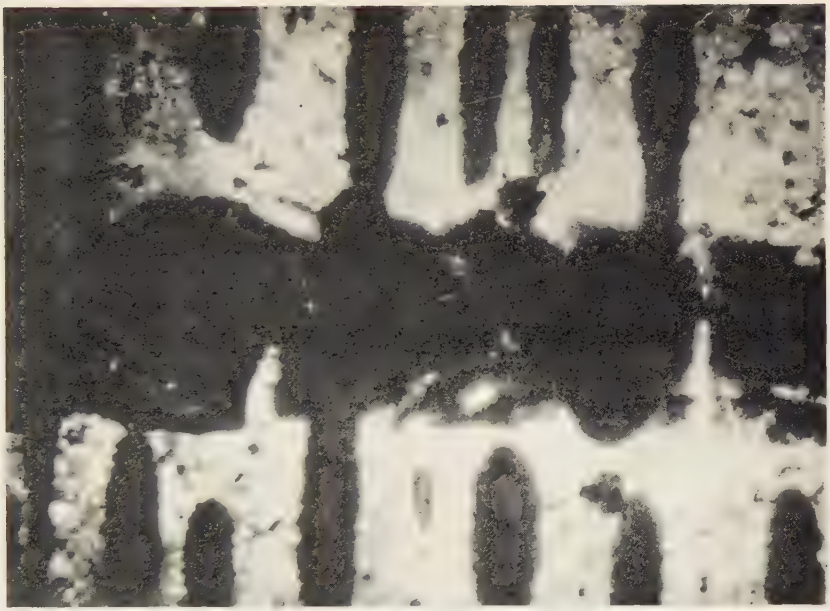


Figure 6.10.

c) Lame taillée en dehors de l'axe du barreau.

Figure 6.10.

d) Inclusion présentant des parties monocristallines planes parallèles (correspondant à des teintes plates entre polariseurs croisés). Ces inclusions sont biréfringentes.

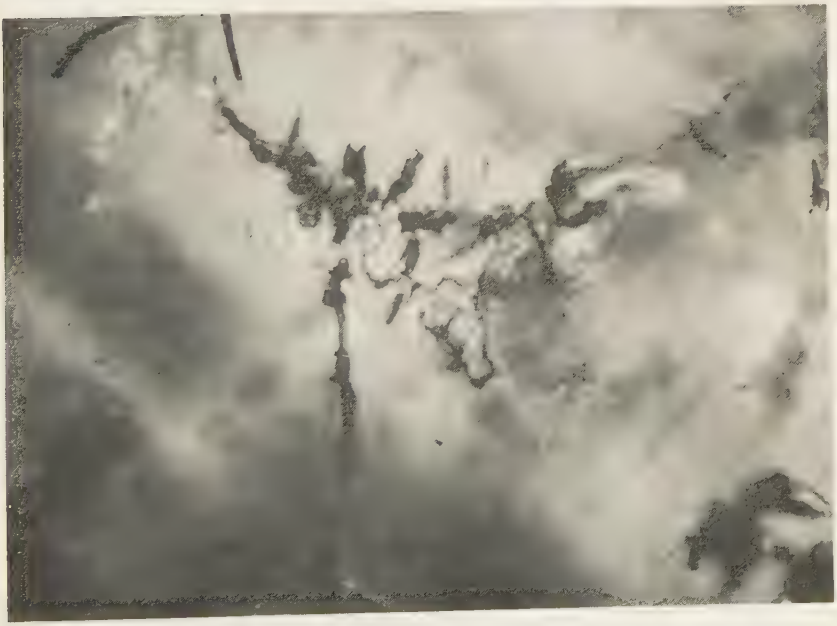
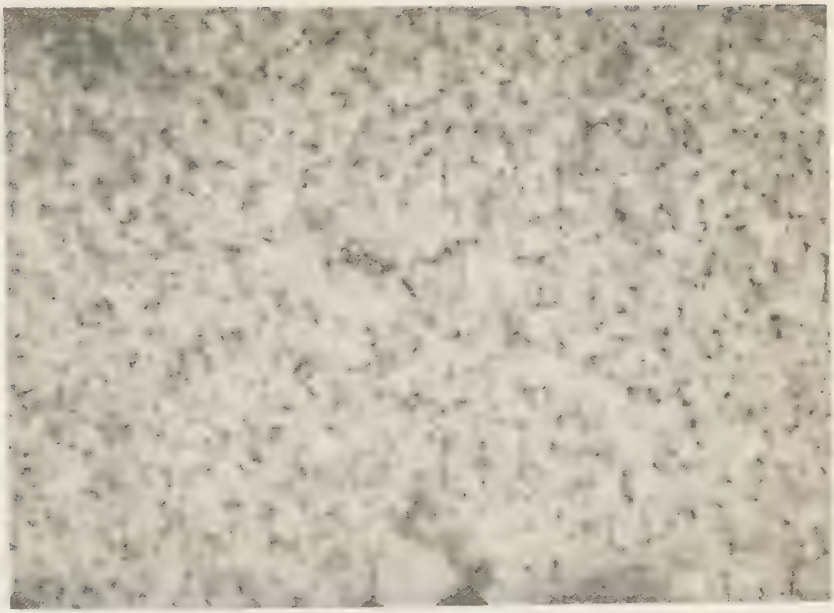


Figure 6.11. a. Ségrégation de $CuCl_2$ dans CuCl après une trempe brutale (depuis 250°C directement dans N_2 liquide). La lame était voisine de celle correspondant à la figure 6.10 b.

Figure 6.11. b. Agrandissement d'une partie voisine de la figure 6.11 a.



du groupe VI, nous exposerons rapidement les résultats correspondant aux bandes infra-rouges I et II. Après avoir établi que les spectres étaient respectivement dus à l'oxygène et au soufre, nous avons eu confirmation de l'origine du spectre I. En effet le chlorure cuivreux commercial est séché avec de l'anhydride sulfureux. Il n'est, par conséquent, pas étonnant, qu'il reste des traces de soufre et d'oxygène dans le matériau. L'origine du spectre II est à priori plus facile à trouver : les cristaux bleus correspondant étaient obtenus par accident lors d'un claquage des tubes pendant la fusion de zone. Néanmoins, à partir de 1968, il s'est avéré impossible d'oxyder CuCl par ce moyen !

6.3.2.1.1. Le spectre I.

Jusque vers 1968, on observait dans tous les échantillons polycristallins de CuCl une bande d'absorption, nommée I, à 0,95 μ ; deux paliers plus faibles se situant vers 0,6 μ et 1,7 μ environ, de part et d'autre de la bande I. Cette bande asymétrique était très peu intense dans les échantillons de bonne qualité (teneur globale en impuretés inférieure à 10^{-4}). A 77° K, la bande unique est résolue en trois composantes (figure 6.12).

Nous avons tenté de voir l'effet d'une illumination sur un échantillon présentant déjà une bande I (figure 6.13 a). Après une brève exposition de quelques minutes à température ambiante, à la lumière ultra-violette issue d'un are au mercure "HBO 200 W OSRAM", avec un filtre UG1, le spectre présente un renforcement de la bande I (figure 6.13 b et c). Après une exposition prolongée de 2 et 20 heures (figure 6.13 d) l'échantillon pâlit. La température de l'échantillon s'élève certainement pendant cette exposition. Ceci peut être à l'origine du palissement partiel de la bande I, qui revient à l'intensité initiale et du relèvement du fond continu. Il est à remarquer que par irradiation infrarouge ou chauffage à 200° C, on ne parvient pas à diminuer cette intensité.

La position du pic ne dépend pas des traitements thermiques ou de la préparation de CuCl ; nous pouvons en conclure que

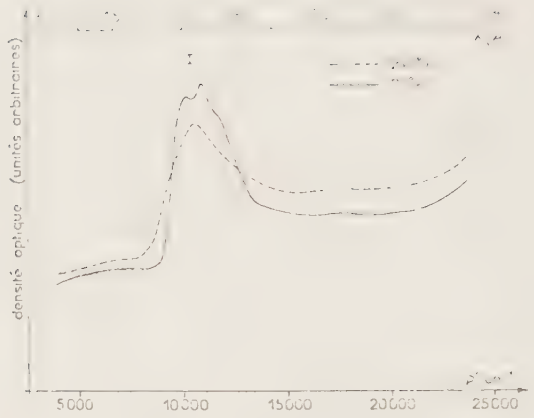


Figure 6.12. Spectre d'absorption optique "I" de CuCl à 77°K et 295°K.

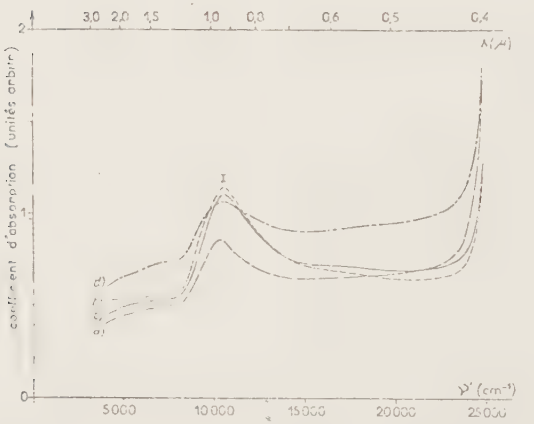


Figure 6.13. Spectre d'absorption optique "I" de CuCl

a) échantillon non éclairé

b) et c) après une illumination UV à température ambiante, de quelques minutes,

d) après une exposition prolongée à température ambiante (2 à 20 heures); on retrouve l'intensité initiale (a).

ces colorations sont dues à des défauts ponctuels et non pas à des colloïdes diffusant la lumière.

6.3.2.1.2. Le spectre II.

Sous l'action d'une faible pression d'air, CuCl chauffé à 400° C prend une coloration bleue d'autant plus intense que cette action est prolongée. Nous avons donné (figure 6.14 a) les spectres d'absorption de deux lames de CuCl taillées dans un barreau bleu.

A basse température (77° K), le spectre II est partiellement résolu en trois composantes, comme on peut le voir sur la figure 6.14 b.

6.3.2.1.3. Corrélation avec les impuretés analysées.

Ces bandes n'ont pas pu être corrélées avec les concentrations des éléments que l'on peut mesurer par l'analyse spectrographique.

Un calcul simple montre pourtant que, pour certains échantillons, la concentration des centres ponctuels dus aux impuretés devrait être d'au moins 10 ppm, en introduisant un facteur f égal à 1 dans la formule de SMAKULA[33].

$$Nf = \frac{9mc}{2e^2} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} S$$

où : f est l'intensité d'oscillateur,

N, la concentration en impuretés, en atomes par unité de volume,

m, la masse de l'électron,

e, la charge de l'électron,

c, la vitesse de la lumière,

n, l'indice de réfraction moyen près de la raie mesurée.

Ceci permet d'éliminer les éléments (en fait la plupart des métaux) dont la concentration mesurable est inférieure à

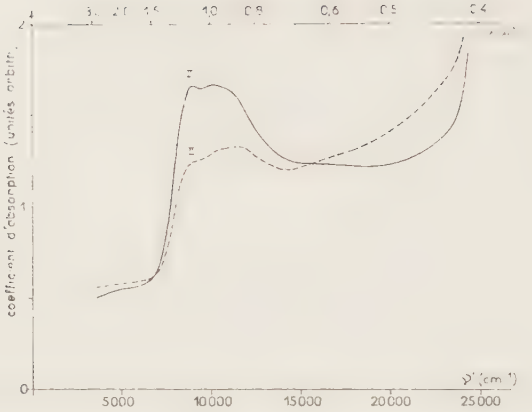


Figure 6.14. a. Spectres d'absorption optiques "II" typiques, pour deux échantillons de CuCl polycristallins, à température ambiante.

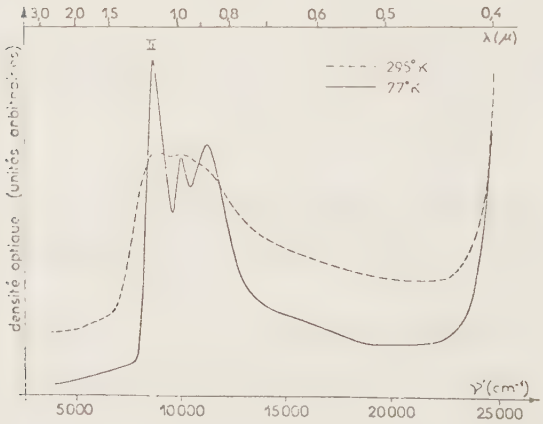


Figure 6.14. b. Spectre d'absorption optique "II" à 295°K et 77°K.

10 ppm, puisqu'une différence systématique de 10 ppm doit être trouvée entre l'analyse d'un cristal bleu et incolore. Il reste donc essentiellement les éléments du groupe I_A(Na), II_A(Mg, Ca) et III_A(Al), et les éléments qu'il n'est pas possible d'analyser par cette méthode.

6.3.2.2. CuCl + Oxygène.

L'oxydation de CuCl pur dans l'air ou dans l'oxygène conduit à une coloration bleue comme pour le mélange CuCl : $CuCl_2$; comme dans ce dernier cas, elle est instable. Les phénomènes observés sont identiques, et on observe par r.p.e., à température ambiante, un signal correspondant à $CuCl_2$ et CuO ségrégé. Le signal de CuO a la même allure que celui de $CuCl_2$, et sa variation en fonction de la température indique également une transformation de phase paramagnétique - antiferromagnétique entre 77° K et 4,2° K[34]. Ceci permet la caractérisation dans CuCl et dans Cu_2O.

Indiscutablement, la bande II, stable, est également due à l'oxygène. Pour connaître la raison de la stabilité de cette coloration dans les échantillons antérieurs à 1969, nous avons étudié leur absorption optique (fig. 6.15 a) et paramagnétique (fig. 6.15 b) à 4,2° K. Comme les échantillons étaient polycristallins, le spectre de résonance n'a pas pu être exploité. Une variation angulaire a montré que ce spectre correspondait à g anisotrope, g variant entre 2,00 et 2,11, avec une structure composée de treize composantes dont l'écart était de 130 MHz. Ce spectre r.p.e. a également été obtenu dans des cristaux dopés sous atmosphère de SO_2. Le spectre optique comprend cependant une bande plus intense à 0,6 µ (16500 cm^{-1}) (fig. 6.16).

Il sera intéressant de poursuivre ce problème en raison du photochromisme. En effet, après recuit, la bande I disparaît. Si un tel échantillon est éclairé, la bande I et une bande à 0,6 µ apparaissent ; le processus est réversible et nous avons pu faire une dizaine de cycles sur un échantillon (fig. 6.17 a et b). Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence de dichroïsme du centre.

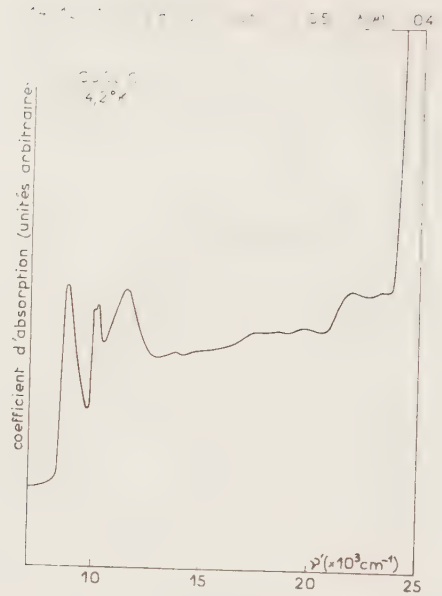


Figure 6.15. a. Spectre d'absorption de CuCl : O à 4,2°K.

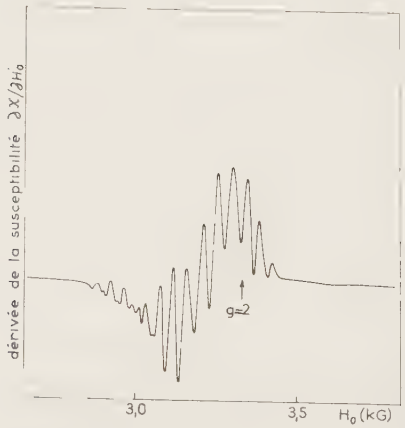


Figure 6.15. b. Spectre de résonanee paramagnétique électronique de CuCl : O , à 4,2°K.

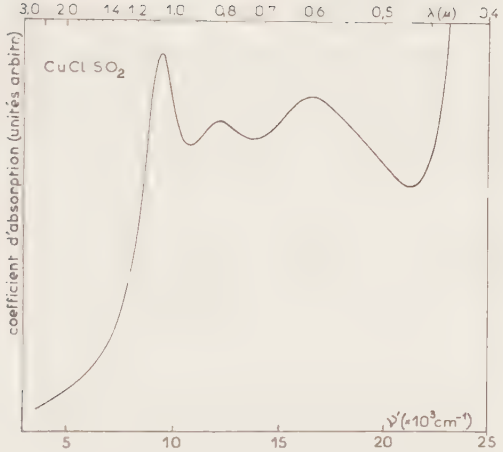


Figure 6.16. Spectre d'absorption de CuCl:SO_2 à 293 K.

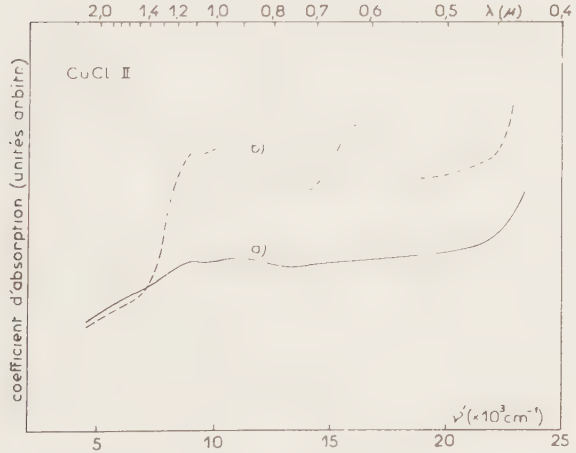


Figure 6.17. Spectre d'absorption de CuCl oxydé: Evolution de la bande II

a)après un recuit de 2h à 300°C dans l'obscurité.

b)après 5h à la lumière du jour

(La bande à 0,6μ n'apparaît qu'après le premier cycle).

6.3.2.3. CuCl + Soufre.

Le soufre est une impureté qui se trouve dans la plupart des échantillons de CuCl, à l'exception des monocristaux obtenus en phase vapeur. Les spectres ont été corrélés qualitativement et quantitativement à la présence de S, en introduisant l'élément S et les composés CuS, ZnS et $ZnCl_2$ dans CuCl par homogénéisation par une fusion de zone. Nous avons en particulier vérifié, avec les deux derniers composés que ces spectres n'étaient pas dus à la présence d'un ion divalent dans le réseau (pouvant créer des lacunes de Cu^+, par exemple). Dans tous les cas les spectres optiques et r.p.e. sont les mêmes.

C'est le spectre correspondant à la bande I. Le spectre r.p.e. caractéristique est observé seulement à 4,2° K (cf paragraphe 6.3.2.3.2.).

L'intensité intégrée des deux spectres, absorption optique I.R. et r.p.e. est strictement proportionnelle à la concentration en soufre, quelle que soit la manière dont il est introduit dans le réseau. Le résultat de cette corrélation est montré par les figures 6.18 et 6.19. Le point "aberrant" est placé intentionnellement et correspond à un échantillon de CuCl : $ZnCl_2$. Il correspond à la concentration en S que l'on avait dans les échantillons polycristallins de CuCl avant 1968 environ.

Nous avons vérifié les lois de proportionnalité pour des concentrations comprises entre 5.10^{-5} et 10^{-3}. Au-dessus de 10^{-3}, on a vu qu'il y a ségrégation en deux phases, et la concentration moyenne ou globale n'a plus de sens. Au-dessous de 5.10^{-5} l'absorption est très faible (coefficient d'absorption optique inférieur à 1 cm^{-1}), et on est à la limite de la concentration en S du produit polycristallin de départ.

Nous avons fait ces mesures sur des monocristaux (F = fabriqués par la méthode de flux) et des polycristaux. Pour les expériences de r.p.e. nous n'avons utilisé que des échantillons dont toutes les faces sont fraîchement clivées, afin d'éviter de mesurer les signaux de Cu^{++} des composés mal définis (chlorhydrates cuivriques) qui se trouvent sur la surface de CuCl. Cette précaution s'est révélée superflue à posteriori, car les spectres dans

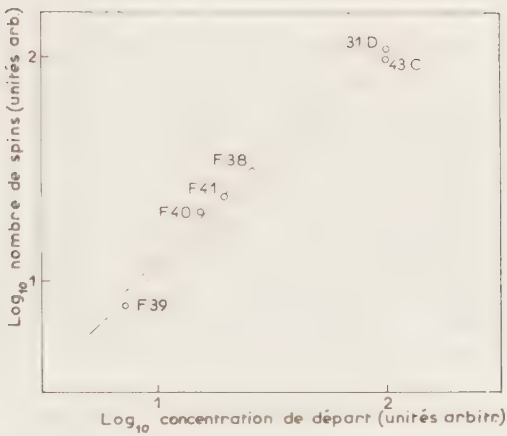


Figure 6.18. Corrélation entre la concentration moyenne de S dans le barreau de départ et le nombre de spins dans CuCl : S et CuCl : ZnS.

(31 D et 43 C sont des polycristaux : 31 D correspond à CuCl : ZnS et 43 C à CuCl : S ; F = monocristaux obtenus par la méthode de flux).

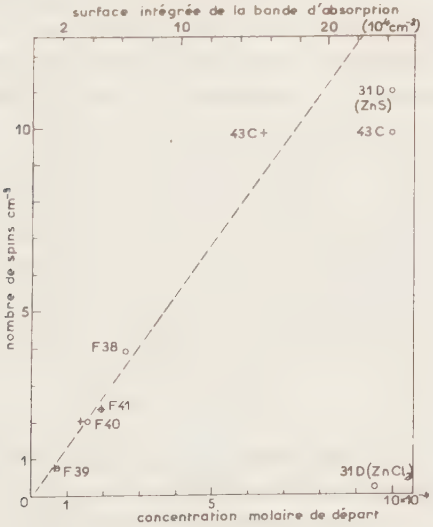


Figure 6.19. Concentration de départ (o) ou surface intégrée de la bande I (+) en fonction du nombre de spins mesuré par r.p.e. (en u.a). Les échantillons sont les mêmes que pour la figure 6.18.

ces composés sont bien caractéristiques, anisotropes, avec des g compris entre 2,10 et 2,35. Par ailleurs il s'agit manifestement de spectre de "poudre". Nous avons, néanmoins, pris ces précautions : en effet, l'analyse du spectre caractéristique de CuCl : S a été effectuée sur un monocristal poli de CuCl, qui, malheureusement, a présenté, après quelques semaines déjà, le spectre de ces composés hydratés de Cu^{++}. Nous n'avons pas pu éviter cet inconvénient, le clivage de CuCl est conchoïdal, et ne permet pas un alignement optique de l'échantillon par rapport à l'axe du champ de l'aimant et l'axe de rotation utilisé.

Les intensités varient suivant l'éclairement préalable comme pour la bande I. Les mesures sont faites sur les spectres "saturés", obtenus également immédiatement après la préparation. Après quelques jours, les spectres r.p.e. et optiques peuvent diminuer d'intensité (jusqu'à 50 % environ). La cinétique de cette réaction n'est pas bien reproductible d'un échantillon à l'autre. La "restauration" du signal "saturé" s'accompagne d'un phénomène spectaculaire en r.p.e. Lorsqu'on mesure le signal de résonance en illuminant l'échantillon avec une source HBO 200 W, l'intensité augmente, et parallèlement, un signal important apparaît sur l'oscilloscope de la détection synchrone. Ce signal diminue rapidement en quelques minutes au cours de l'illumination et n'apparaît plus lorsque le spectre est saturé. Lorsqu'il est important, on peut constater sur l'oscilloscope de mesure qu'il s'agit d'un signal à 100 Hz, du à une conductivité accrue de l'échantillon, filtré par la détection synchrone (qui filtre à 4,2 KHz), corrélé avec l'intensité de la lumière incidente provenant de la lampe à vapeur de mercure. Le spectre d'excitation correspond à l'ultraviolet proche (lampe filtrée par un verre UG1).

Un spectre r.p.e., "non saturé", est accompagné d'une deuxième structure correspondant à des raies larges. Ces spectres sont décrits ci-dessous (paragraphe 6.3.2.3.2.). Cependant ce phénomène n'est pas bien reproductible : ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un spectre d'une phase séparée.

Les intensités absolues sont connues avec une erreur difficile à déterminer dans notre cas. On trouve un rapport compris

entre 0,4 et 1 entre le nombre de spins et le nombre d'atomes de S introduits.

Enfin il faut remarquer que l'intensité relative des spectres r.p.e. n'est connue qu'à 20 % près environ. Cette dispersion empirique des résultats a pu être déterminée en faisant plusieurs expériences dans les mêmes conditions théoriques en principe, mais avec des conditions pratiques différentes (facteur Q de la cavité et facteur de remplissage différents, les échantillons n'ayant pas une symétrie de révolution !).

6.3.2.3.1. Description du spectre optique de CuCl : S (ou spectre I) (fig. 6.20 et 6.21).

A température ambiante, on n'observe qu'une seule bande vers 10600 cm^{-1} (9500 Å). A 77° K et à 4,2° K, cette bande se résout en trois composantes situées à 9950 cm^{-1}, 10800 cm^{-1}, et 11600 cm^{-1}. L'intensité de la bande centrale peut varier légèrement par rapport aux deux autres, mais jamais de plus de 10 % environ : cela peut être du au fond d'absorption sous jacent qui n'est pas bien connu. L'allure de la bande ne change pas entre un spectre "saturé" et non "saturé" (cf page précédente).

Lorsque les échantillons sont altérés à l'air, une bande d'absorption très large vers 16000 cm^{-1} (0,6 µ) forme un fond d'absorption qui remplit la zone de transparence des échantillons colorés, située entre les transitions électroniques (bande à bande et excitoniques) à 26000 cm^{-1} et les bandes I vers 10000 cm^{-1}. A basse température, il apparaît également des bandes faibles plus étroites près du bord d'absorption, à 25000 cm^{-1}. Elles se trouvent approximativement aux positions des bandes M d'émission [35].

Cette absorption additionnelle se manifeste sous forme d'une zone d'un bleu plus intense qui pénètre dans le cristal. La diffusion de cette coloration est très lente. A température ambiante, cette couche superficielle a une épaisseur de 1 mm environ après six mois. La figure 6.22 présente un disque circulaire taillé dans un barreau cylindrique de CuCl : S. Il est bien évident que la couleur observée au centre est modifiée par l'attaque sur les faces circulaires.

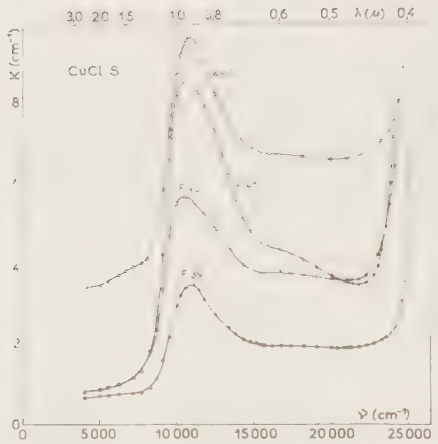


Figure 6.20. Spectre d'absorption des échantillons monocristallins (F') et polycristallin (43C)à température ambiante(Pour 43C,l'échelle des K n'est pas valable).

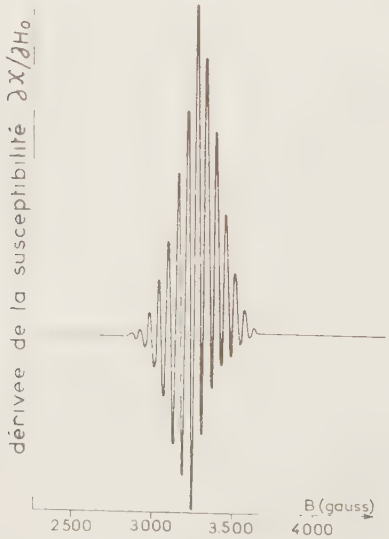


Figure 6.25. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl:S,avec H_o // (1 0 0)

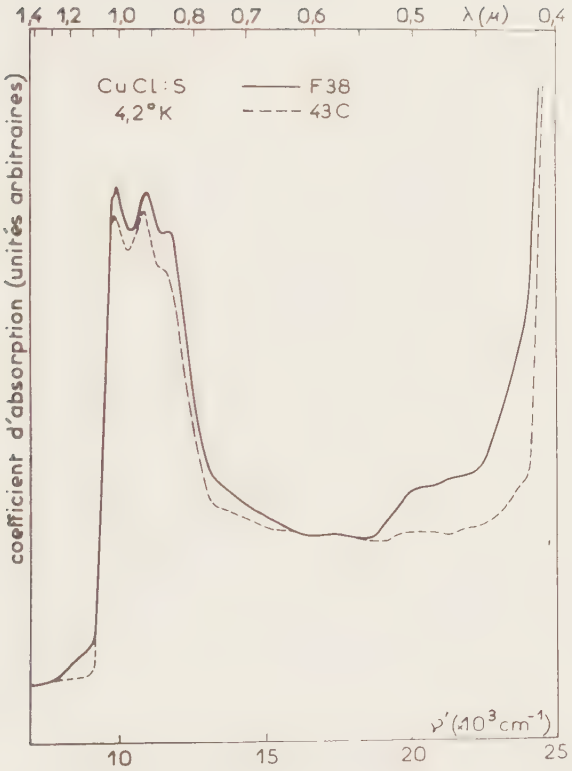


Figure 6.21. Spectre d'absorption optique de CuCl : S à 4,2°K, pour un monocristal (F 38) et un polycristal (43 C). Les deux courbes sont normées l'une par rapport à l'autre.

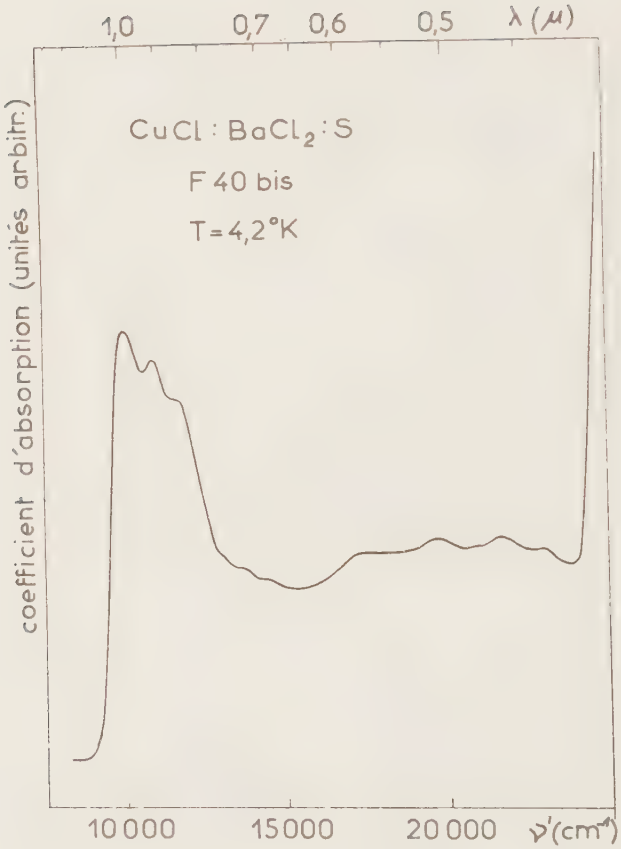


Figure 6. 23. Spectre d'absorption optique d'une lame taillée dans la partie externe du cylindre de la figure 6. 22. On remarquera le fond élevé vers 0,5-0,6μ.

Figure 6.22. Section d'un barreau de CuCl : ($BaCl_2$) : S de 20 mm de diamètre.

On remarquera la teinte plus sombre de la partie externe. La différence provient de la bande d'absorption large, vers 6000 Å (cf. figure 6.23.).

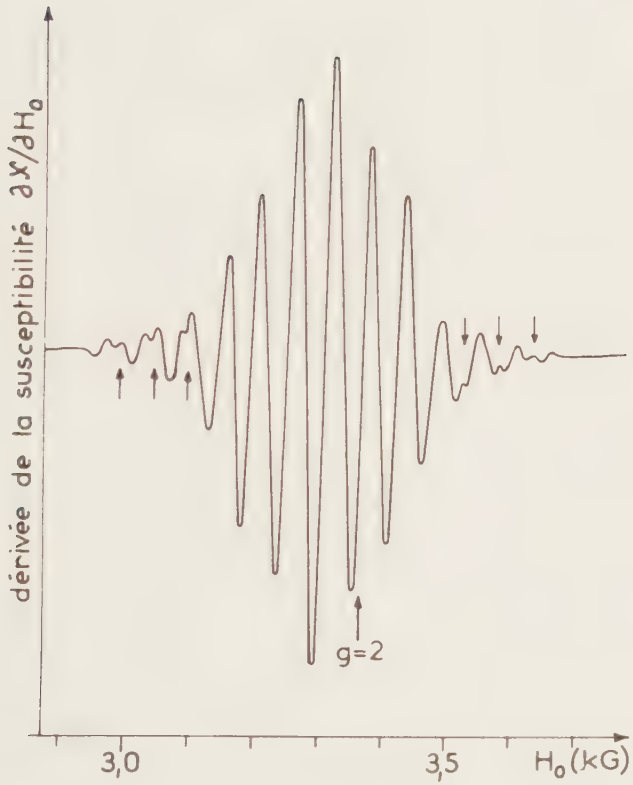


Figure 6. 24. Spectre de résonance paramagnétique d'un polycristal de CuCl : 10^{-3} S.

Les raies marquées d'une flèche proviennent du fait que l'allure de la structure hyperfine n'est pas isotrope. Les positions des raies intenses correspondent approximativement à celles obtenues pour un monocristal avec $H_0 \parallel (1\ 0\ 0)$.

Le spectre d'absorption optique de cette zone extérieure est donné sur la figure 6.23.

6.3.2.3.2. Description des spectres de résonance paramagnétiques électroniques.

Le spectre r.p.e. n'est observable qu'à 4,2° K. Il n'est que faiblement anisotrope, et par conséquent déjà observable sur des polycristaux. Dans ce dernier cas on voit approximativement le spectre suivant l'axe quaternaire (fig. 6.24, 6.25). Ceci vient du fait que la hauteur entre extrema de la dérivée des pics d'absorption est maximale pour cette orientation. Les composantes faibles, marquées d'une flèche, que l'on voit près des raies extrêmes sur la figure 6.24, sont également dues à cette moyenne angulaire.

Pour un monocristal, le centre de gravité du spectre ne change pas et suit la composante centrale. Il correspond à un facteur g de LANDE isotrope, g = 2,036 ± 0,001. Par contre l'ensemble des raies se déplace de manière symétrique autour du centre de gravité de la structure. Nous avons fait tourner l'échantillon autour d'un axe $1\bar{1}0$ du cristal. Dans ce cas on peut montrer (cf Chapitre 3) que l'on peut obtenir par une rotation autour de ce seul axe, les spectres r.p.e. pour les directions du champ externe : H_0 // (100), H_0 // (111) et H_0 // (110). Nous avons effectué entre (100) et (110) une mesure tous les 7°30, et nous avons répété ces mesures sur un tour complet (en passant par conséquent par $\bar{1}00$ et $\bar{1}10$. Pour toutes les positions nous obtenons treize composantes principales à peu près équidistantes. Pour les positions situées entre H_0 // (111) et H_0 // (110), il apparaît deux composantes supplémentaires faibles à l'extérieur.

L'écart entre les treize composantes principales est de 140 MHz pour H_0 // (110) (fig. 6.26), de 150 MHz pour H_0 // (111) (fig. 6.27) et de 188 MHz pour H_0 // (100) (fig. 6.28). Cette variation angulaire est représentée sur la figure 6.29. Pour plus de clarté, nous pouvons représenté les mêmes points expérimentaux sur la figure 6.30 avec, en annotation, l'intensité intégrée des composantes. Si l'intensité relative entre les raies peut être

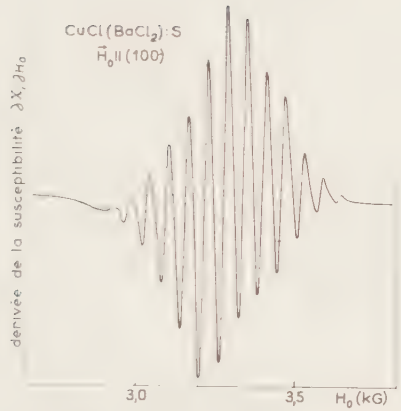


Figure 6.26. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : S à 4,2°K, avec H_o // (100).

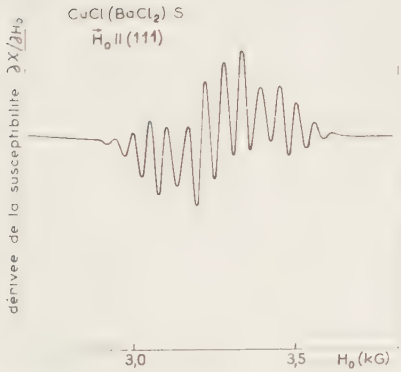


Figure 6.27. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : S à 4,2°K, avec H_o // (111).

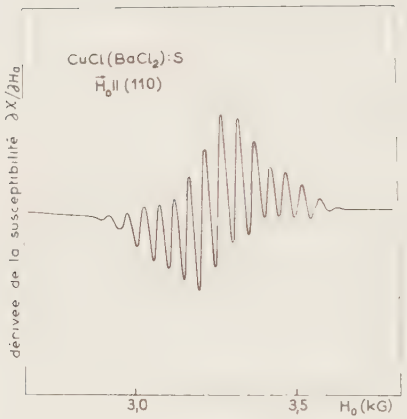


Figure 6.28. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : S à 4,2°K ,avec H_o // (110).

déterminée à quelques % pour les raies centrales, l'intensité relative des raies extérieures ne peut guère être mesurée qu'à 20-50 % environ.

Sur la figure 6.29 on a porté la largeur moyenne des raies centrales. Les raies sont les plus fines pour H_0 // (100) (figure 6.26), les plus larges pour H_0 // (110) (figure 6.28). C'est aussi pour H_0 // (100) que le spectre a l'allure la plus régulière, et que les composantes sont parfaitement équidistantes, au moins en tenant compte de la précision due à la largeur des raies. Pour cette position, la répartition des intensités donnée sur la figure 6.30 suit une loi très proche d'une répartition binomiale, l'écart n'étant sensible que pour les raies externes les moins intenses.

Les deux "anses" dues à la variation angulaire de la position des deux composantes supplémentaires qui apparaissent autour de H_0 // (110) sont faibles. Nous n'avons pas pu les suivre sous les raies intenses. Nous avons porté sur la figure 6.31aun spectre non "saturé" obtenu pour les échantillons monocristallins. Dans un cristal taillé dans la zone bleue plus sombre de la figure 6.22 il n'apparaît pas de spectre caractéristique nouveau, mais apparemment un renforcement d'un spectre de résonance de Cu^{++} analogue à celui que l'on obtient après corrosion de la surface. Comme il y a aussi certainement eu corrosion le long des défauts (dislocation, par exemple) situés près de la surface du barreau, nous n'avons pas pu séparer les phénomènes, les spectres r.p.e. étant semblables. Les variations semblent trop faibles pour être corrélées avec les bandes d'absorption optique, et, d'autre part, les spectres ont une allure de spectre de "poudre" correspondant à un spectre anisotrope.

6.3.2.4. CuCl : Se.

Pour vérifier si le spectre est bien du à S, et non pas induit par un anion divalent, nous avons fabriqué des échantillons polycristallins CuCl : Se, dont la concentration est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} : cette concentration s'était révélée la plus favorable

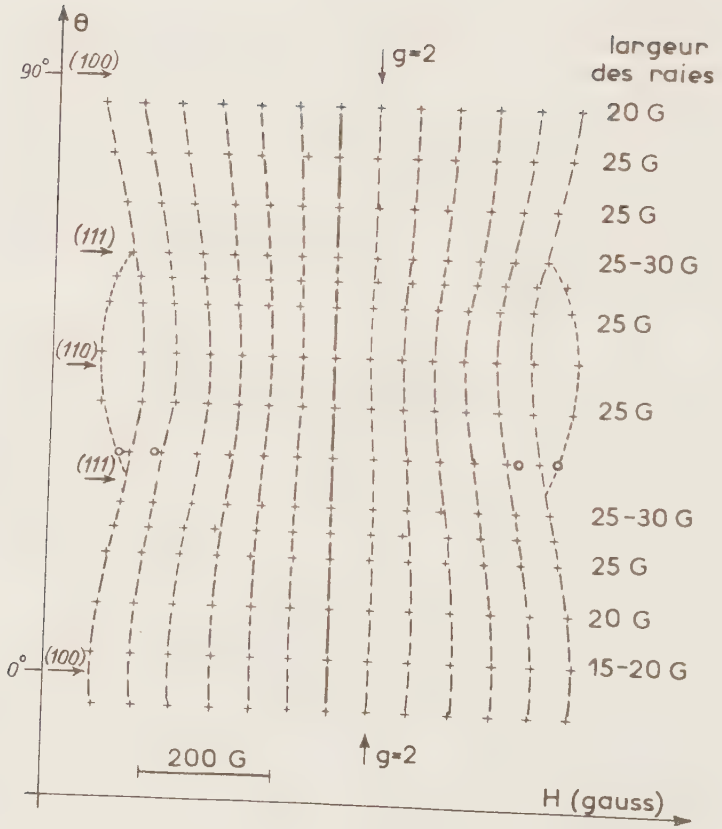


Figure 6.29. Variation angulaire du spectre de résonance de CuCl:S. θ est l'angle que font les directions (100) et H_o. On indique l'axe parallèle à H_o. On a successivement un axe quaternaire, ternaire, binaire, ternaire et quaternaire.

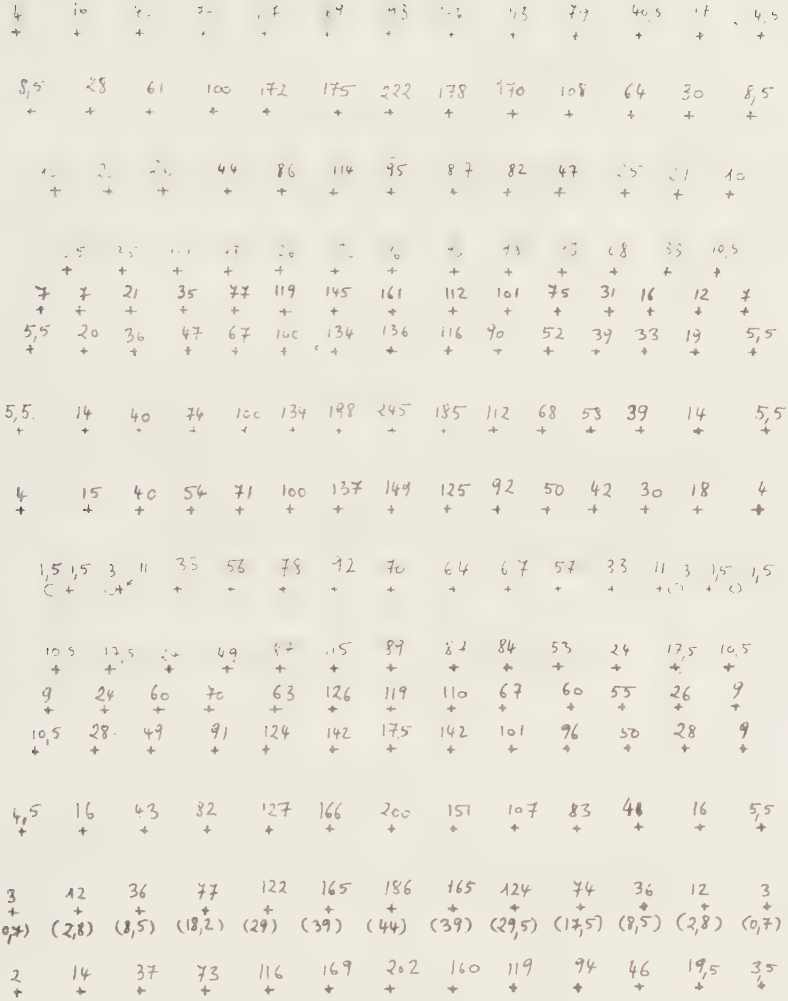


Figure 6.30. Intensité des raies de résonance:
$(\Delta H)^2$ x S = (largeur de la raie)^2 x hauteur du signal de résonance.

x Nous avons pris ΔH = constante pour une ligne. La différence par rapport à la répartition binomiale provient de l'élargissement des raies vers l'extérieur.

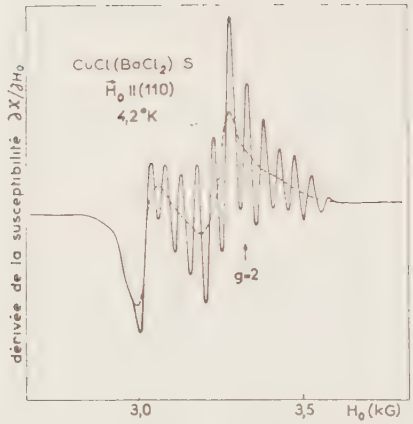


Figure 6.31.a; Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl ($BaCl_2$) S "non saturé". (la figure 6.27. Correspond au même échantillon après illumination).

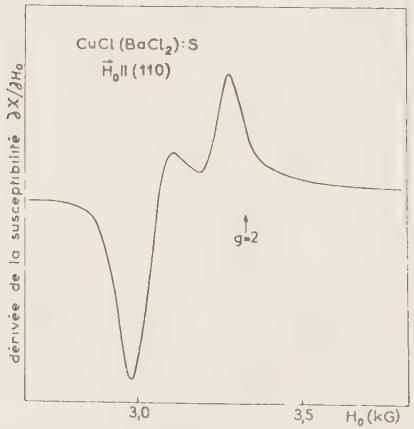


Figure 6.31.b. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl ($BaCl_2$) S "non saturé" au-dessus de 77°K.

aux observations d'absorption optiques infra-rouge et de r.p.e. pour CuCl : S.

6.3.2.4.1. Spectre optique

Le spectre optique se caractérise par trois bandes, presque équidistantes comme pour CuCl : S ; à 4,2° K, elles sont situées à 9950 cm^{-1}, 11600 cm^{-1} et 13400 cm^{-1} (figure 6.32).

6.3.2.4.2. Spectre r.p.e.

Le spectre r.p.e. est donné sur la figure 6.33 pour un échantillon polycristallin. L'écart entre les composantes est de 180 MHz, comme pour CuCl : S, mais g = 2,080 ± 0,002, valeur plus élevée que pour CuCl : S. L'ensemble de la structure hyperfine s'étend sur 700 G. En raison de cette différence des valeurs de g, il nous a semblé inutile de tenter des expériences sur CuCl : Te ; une raison supplémentaire est le fait que le diamètre ionique du Tellure est nettement supérieur à celui du Soufre et du Sélénium qui sont comparables ; ceci induit des effets de distorsions locales très différentes du réseau.

6.3.2.5. CuBr : S et CuI : S (fig. 6.34 et 6.35).

Des échantillons de CuBr : S et CuI : S monocristallins avec des concentrations en soufre de 10^{-4}, ont été préparés pour mettre en évidence l'effet d'un changement de l'halogène sur le spectre r.p.e.

Les spectres r.p.e. de CuBr : S et de CuI : S sont différents de celui de CuCl : S. On observe une raie unique de 700 G de large dans les deux cas. Cette largeur ne varie pas entre 4,2° K et 2° K. On peut donc admettre qu'elle est due à un élargissement inhomogène.

La raie correspond à g = 2,046 ± 0,002 pour CuBr : S et g = 2,07 pour CuI : S. Le spectre est isotrope.

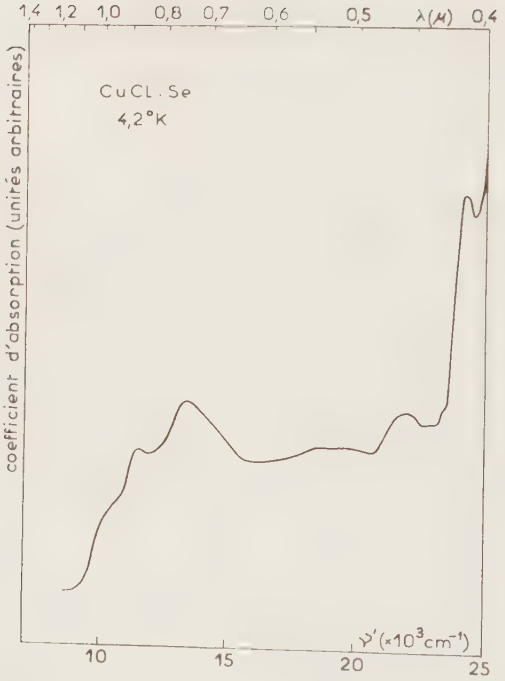


Figure 6.32. Spectre d'absorption optique d'un polycristal de CuCl : Se, à 4,2°K.

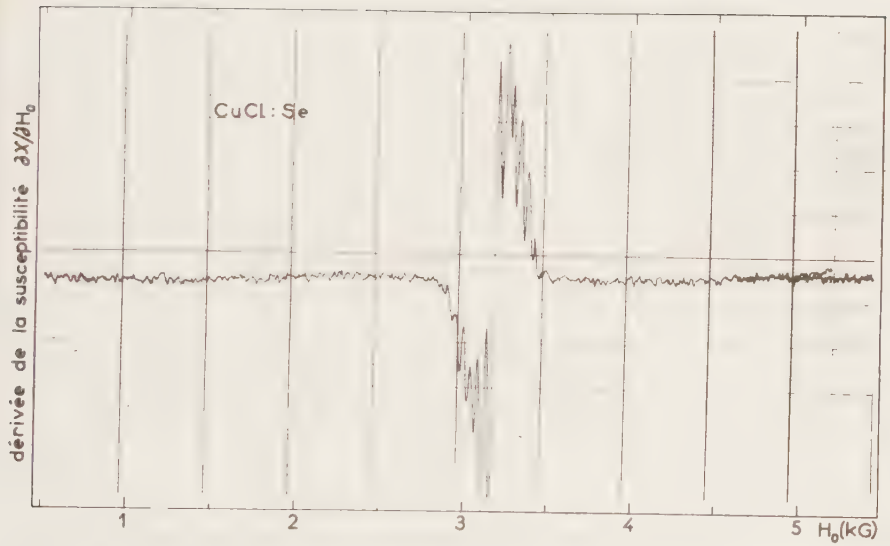


Figure 6.33. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : Se, à 4,2°K.

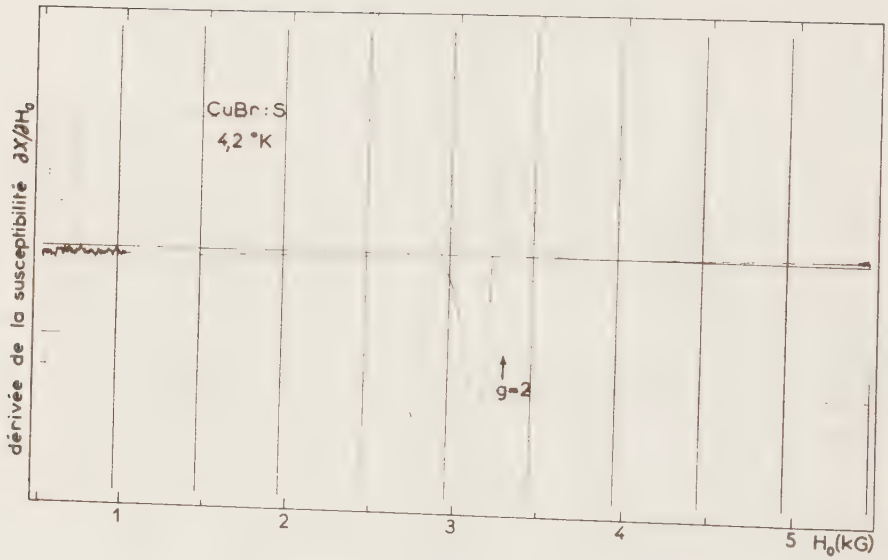


Figure 6.34. Spectre de résonance paramagnétique de CuBr : S, à 4,2°K.

Dans le cas de CuI : S, le centre semble instable et une phase sombre ségrège très facilement : l'intensité du spectre ne correspond pas à la quantité de Soufre introduite. On a un rendement S^-/S introduit de l'ordre de 10^{-2}. Le signal est faible, et partiellement noyé dans le signal des composés cuivriques toujours présent, aussi devons nous donner sous réserve cette valeur de g.

Les échantillons de CuBr : S et CuI : S sont bleus dans la masse, et ceci correspond à une large bande d'absorption à 10000 cm^{-1} et 6000 cm^{-1} respectivement (fig. 6.36).

La coloration que prennent des échantillons de CuBr à l'air, surtout après une légère attaque (destinée à mettre en évidence les dislocations par exemple) correspond également à une bande d'aborption vers 10000 cm^{-1}. Cependant, contrairement à l'apparence, elle est le résultat d'une corrosion en surface, et elle ne diffuse pas vers l'intérieur (comme pour CuCl : S, par exemple). Il apparaît en même temps des signaux pour lesquels $g \simeq 2,1$, analogues à ceux des produits de la corrosion superficielle de CuCl à l'air humide. En raison de l'absence de structure fine de ces spectres, dont l'allure correspond également à un spectre de "poudre", il est difficile de l'attribuer à un composé hydraté donné, d'autant plus que les composés qui se forment ainsi en surface sont sans doute des mélanges assez mal définis.

6.3.3. Addition d'éléments des groupes II_A et II_B.

Les dopages d'éléments du groupe VI étant faits sur des monocristaux tirés en flux, il est nécessaire de vérifier quelles étaient les propriétés des cristaux tirés en flux. L'étude se limite aux cations introduits par les flux.

$BaCl_2$ devait rester, en principe, à l'état de traces dans les monocristaux de CuCl : S, mais absent dans les polycristaux. Par différence aucun spectre optique de bande ne peut être corrélé à des traces de Ba. Ceci peut être vérifié dans les monocristaux blancs laiteux de CuCl : $BaCl_2$, dans lesquels la ségrégation s'est

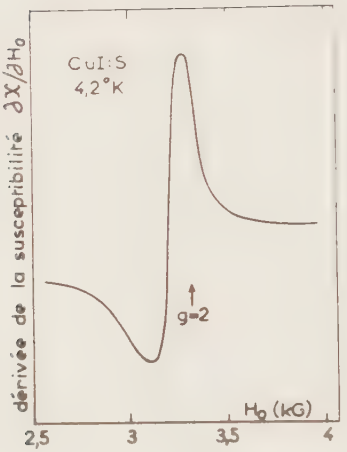


Figure 6.35. Spectre de résonance paramagnétique de CuI : S, à 4,2°K.

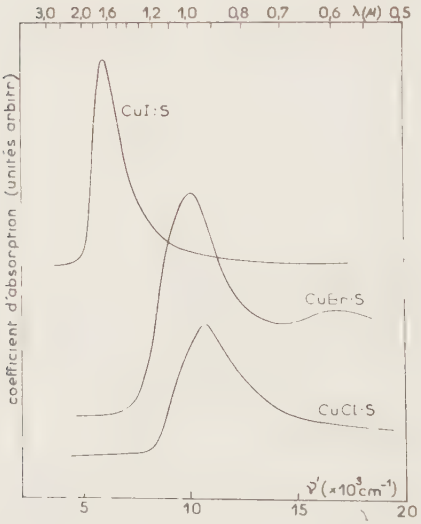


Figure 6.36. Spectres d'absorption optique de CuBr : S et CuI : S, à 295°K.

mal faite, et où Ba ou $BaCl_2$ doivent se trouver à leur limite de solubilité : on n'observe qu'un spectre de diffusion, avec une absorption croissante monotone vers les grandes énergies. Un spectre r.p.e. apparaît à champ faible. Le centre de gravité de ce spectre a un comportement à peu près isotrope : pour cette raison, il peut nous donner une valeur approximative de g moyen, $\bar{g} = 4,4$. La structure hyperfine semble pouvoir être regroupée en plusieurs quadruplets inéquivalents, mais le spectre est irrégulier. L'ensemble de cette structure fine est étalé sur 700 Gauss environ (cf figure 6.37). Son intensité est peu reproductible dans le temps ; cela peut en particulier être vérifié par rapport au spectre de CuCl : S à $g = 2,036$.

L'introduction de $ZnCl_2$ dans le réseau de CuCl conduit aux mêmes résultats que l'introduction de $BaCl_2$. Rappelons que $ZnCl_2$ avait été introduit pour établir la corrélation du spectre r.p.e. à $g = 2,036$ et le spectre optique infrarouge avec la présence de soufre.

Au-delà d'une concentration de 10^{-4} environ, les chlorures de ces éléments ségrègent partiellement et on a deux phases séparées. Ces composés étant blancs, on obtient par conséquent des cristaux blanc laiteux, et non plus jaunâtres comme pour $CuCl : CuCl_2$.

Dans les conditions de sensibilité limite, nous avons remarqué la présence de ces spectres dans les polycristaux purifiés par fusion de zone et dans les monocristaux obtenus par une méthode de flux. Ils ne sont totalement absents que dans les monocristaux obtenus par transport en phase vapeur.

Enfin il convient de signaler que le quartz même très pur présente une absorption r.p.e. large sans structure au même endroit, dans les conditions limites de sensibilité : à notre connaissance, ce spectre n'a jamais été signalé que dans certains verres industriels. Il était attribué à des traces de fer (Fe^{+++}) (36).

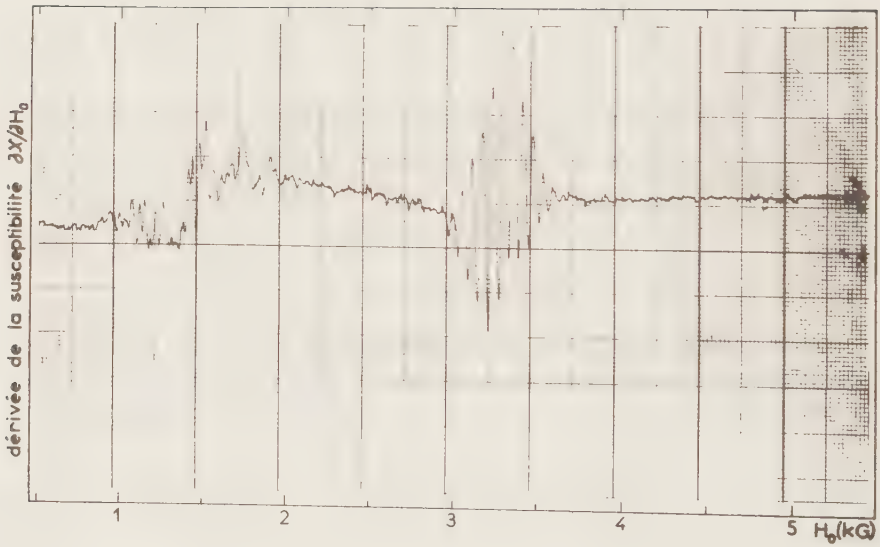


Figure 6.37. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl : $(BaCl_2)$: S, pour H_o // (100). On distingue le spectre du au soufre (cf. figure 6.26.) et un spectre centré sur 1450-1500 Gauss correspondant à un facteur de LANDE moyen ($\bar{g} \sim 4{,}4$), vraisemblablement dû à Fe^{3+}.

6.3.4. Addition des éléments du groupe I_B.

6.3.4.1. CuCl : Au (figure 6.38).

Après diffusion de l'or, il reste une couche pulvérulente rose sur la surface de CuCl, correspondant à l'excès métallique de Cu. Le cristal ne se colore pas.

A 4,2° K, le spectre r.p.e. confirme que la couche superficielle est métallique, et on a le même spectre que pour CuCl : Cu, soit une raie fine pour g ≃ 2,001 ± 0,001.

Après irradiation UV, on remarque l'apparition d'un pic situé à g = 1,927 ± 0,001, même sur les échantillons décapés. Une diffusion a donc eu lieu, mais le nombre de spins est très faible (de l'ordre de 10^{12} à 10^{13}) ; nous n'avons pas pu mesurer la largeur vraie de cette raie : elle a toujours exactement une largeur correspondant à l'amplitude du balayage jusqu'à trois Gauss, et sa largeur vraie est sans doute inférieure à 1 G. Elle est déjà partiellement saturée à partir de 1 mW et disparaît vers 5 mW.

Après une minute d'éclairement avec une lampe HBO 200 W filtrée avec un verre UG1, l'amplitude n'augmente plus. Après l'arrêt de l'irradiation, le signal a un temps de déclin de trente minutes au moins.

6.3.4.2. Addition d'Argent.

6.3.4.2.1. CuCl : Ag.

Nous avons le même phénomène de diffusion que pour CuCl : Au, et on trouve le même signal que pour CuCl : Cu et CuCl : Au à g ≃ 2,001 ± 0,001.

6.3.4.2.2. CuCl : AgCl (figure 6.38).

CuCl : AgCl ne devrait en principe pas être coloré. Néanmoins, si l'on ne prend pas des précautions, on obtient en général des cristaux bleus stables, correspondant en tous points (colora-

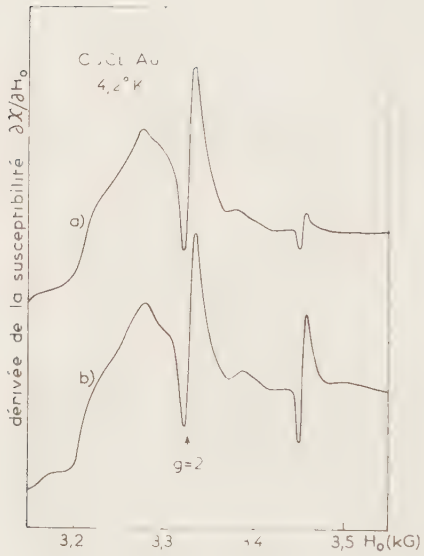


Figure 6.38. Spectre de résonance paramagnétique électronique de CuCl:Au, avant (a)) et après (b)) irradiation UV.

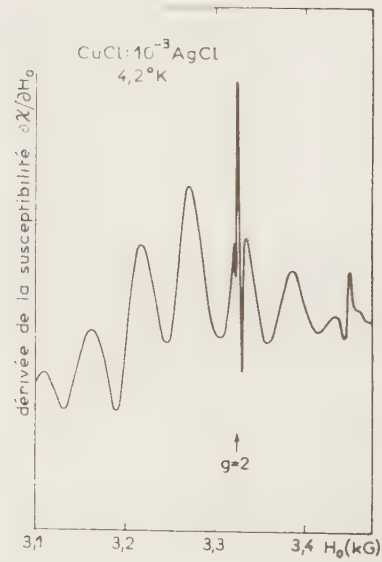


Figure 6.39. Spectre de résoance paramagnétique électronique de CuCl:AgCl après irradiation UV.

(En plus des 3 raies fines, on a le spectre de CuCl:S).

tion, spectres optique et de résonance magnétique) aux échantillons présentant le spectre nommé II. Il apparaît également une teinte rose aux cassures.

Si AgCl est sous forme de poudre, on a, en plus des spectres "II" un signal de r.p.e. photostimulé très intense à $g = 1,997 \pm 0,001$. Ce signal est saturé au-dessus de 2 mW. On peut même avoir des signaux très faibles analogues au spectre de CuCl : S à $g = 2,036$. Ceci doit provenir d'un AgCl déjà attaqué par des combinaisons du soufre (SH_2 ou SO_2), qui comme ClH, sont toujours présentes dans l'atmosphère des laboratoires de chimie.

Si, par contre, le mélange est fait à partir de CuCl et AgCl massifs et incolores, le produit est incolore ; on peut vérifier qu'aucune bande optique ni aucun spectre r.p.e. n'apparaissent.

Après un chauffage modéré à 150° C, sous vide en ampoule scellée, aucune bande d'absorption optique et aucune raie de résonance paramagnétique n'apparaissent. Mais en irradiant des échantillons avec une lampe HBO avec un filtre UG1, on obtient les mêmes raies de résonance paramagnétique que pour CuCl : Au, soit à $g = 2,001 \pm 0,001$ et $g = 1,927 \pm 0,001$.

6.4. DISCUSSION.

6.4.1. Centres intrinsèques obtenus par addition de $CuCl_2$ et par coloration électrolytique.

Nous utiliserons ici quelques résultats de REGIS[37][38], qui observe, à notre avis, les mêmes phénomènes. Le domaine trop étroit dans lequel REGIS a opéré ne lui a pas permis d'interpréter les phénomènes, ni de les relier entre eux.

6.4.1.1. Coloration électrolytique.

Les expériences de coloration électrolytique sont effectuées sur des polycristaux correspondant au produit de départ utilisé dans notre laboratoire (O D de RHONE-POULENC). Les impuretés présentes à l'état de traces ne sont pas mentionnées. Elles correspondent vraisemblablement aux analyses données au paragraphe 6.1., l'origine du produit étant la même.

Quand un cristal de CuCl, sous atmosphère inerte, est soumis à un champ électrique de 1-10 V/cm vers 200-350° C, il devient vert, bleu ou noir suivant les valeurs du champ et de la température.

La coloration commence à l'anode et se déplace vers la cathode. Quand le champ est supprimé, la coloration retourne vers l'anode et disparaît. Il reste un dépôt de cuivre sur la cathode et l'échantillon présente une couleur jaune.

La coloration bleue correspond à une bande d'absorption dont la position du maximum varie, en fonction des conditions, entre 0,6 μ et 0,8 μ environ (fig. 6.40). Cette bande est très large, 0,2 à 0,3 μ à mi-hauteur. Son intensité intégrée est rapportée à un nombre de centres. Ce nombre suit, en fonction de la température T, du temps t après établissement du champ, la loi de variation :

$$n = n_\infty (1 - e^{-\alpha t}) \qquad \text{avec} \quad \alpha = A = \exp(-\frac{W_A}{kT}),$$

$$\text{avec } W_A = 0{,}94 \pm 0{,}16 \text{ eV}.$$

En supprimant le champ, la décroissance du courant est exponentielle

$$i = i_{max}(1 - e^{-\beta t}), \text{ avec } \beta = B \exp(-\frac{W_B}{kT})$$

et $W_B = 0{,}88 \pm 0{,}05$ eV entre 239 et 305° C

Cette coloration nécessite l'injection d'un courant ; elle ne peut pas être obtenue par des électrodes isolées. Par

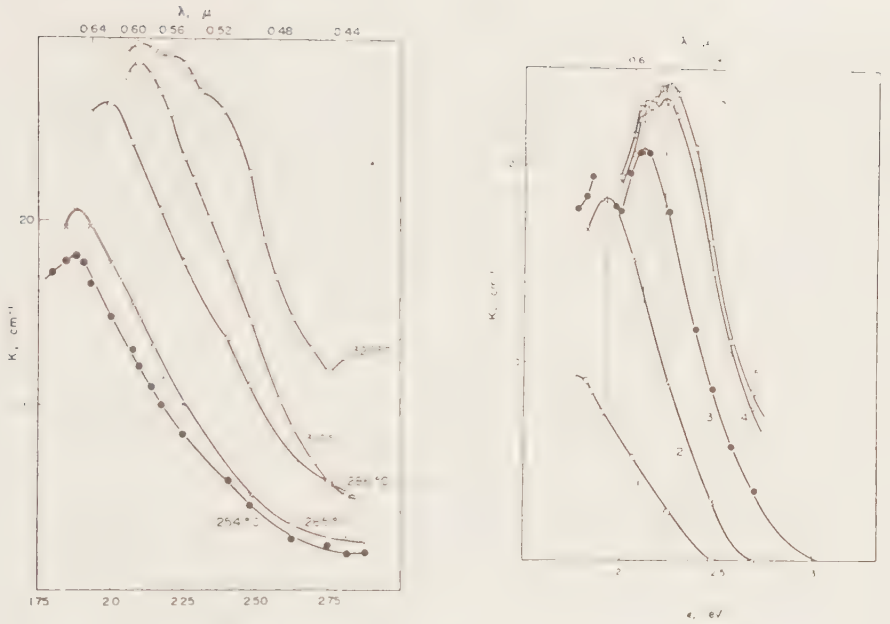


Figure 6.40. Spectre d'absorption optique de CuCl pendant une coloration électrolytique (figures d'après REGIS (38)).

a) Champ électrique constant

b) Température constante (T = 320°C)

1. E = 1,84 V/cm
2. E = 1,97 V/cm
3. E = 2,02 V/cm
4. E = 2,10 V/cm
5. E = 2,13 V/cm

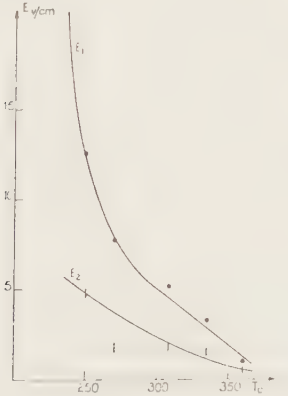


Figure 6.41. Champ seuil de coloration E_1 pour un cristal vierge. Champ seuil de coloration E_2 pour un cristal ayant été auparavant coloré puis décoloré une fois. (d'après REGIS (37)).

trempage, on n'arrive pas à bloquer la coloration : on n'obtient que des cristaux jaunes. Ceux-ci présentent un signal de résonance paramagnétique, identique à celui que nous avons observé dans le domaine de température, soit entre 100° K et 293° K. Dans ce domaine, la loi de l'intensité en 1/T est à peu près vérifiée, comme dans notre cas. Ces variations permettent de suggérer que l'on observe simplement la relation :

$$CuCl \rightleftarrows \varepsilon\ Cu + \varepsilon\ CuCl_2 + (1 - 2\varepsilon)CuCl$$

En raison du dépôt métallique de Cu, la réaction n'est pas bien réversible ; on se retrouve après le premier cycle avec un mélange CuCl + $CuCl_2$: à haute température on observera par conséquent les mêmes phénomènes que nous. Dans sa première publication[37], REGIS est plus explicite : elle observe que, contrairement à des réactions de colorations électrolytiques dans les halogénures alcalins, les cycles ne sont pas reproductibles, et que la coloration est plus intense et la tension nécessaire, pour une même coloration, considérablement plus basse après le premier cycle (figure 6.41).

6.4.1.2. Spectre r.p.e.

Par comparaison avec le spectre de $CuCl_2$ polycristallin, le spectre r.p.e. observé peut être attribué à la phase $CuCl_2$ dispersée dans CuCl. On observe un spectre de "poudre" : ceci est assez normal, les structures de CuCl et $CuCl_2$ étant suffisamment différentes pour qu'une cristallisation épitaxiale soit difficile dès que les monocristaux dépassent quelques mailles élémentaires. Une orientation préférentielle peut parfois être observée, mais seulement après un refroidissement lent.

Le pic, qui ressort à basse température sur les spectres r.p.e., n'est pas une composante supplémentaire, mais est du à la résolution meilleure du spectre anisotrope moyenné (pour un tel profil, la plus petite composante correspond à g_z, en admettant une symétrie axiale suivant un axe z.

Le changement du spectre à très basse température (4,2 ne laisse aucun doute au sujet de l'identification : l'intensit du spectre ne suit plus une loi en T^{-1}. Il ne peut pas être att bué à des spins isolés dilués donnant lieu à un paramagnétisme mais à une phase antiferromagnétique [39] [40].

Au-dessus de 0° C, la quantité de spins corrigée (par loi en $(T - \theta)^{-1}$ avec $\theta = -107°$ K) suit une loi exponentielle une énergie d'activation comprise entre 0,45 eV, vers la tempér ture ambiante, et 0,575 eV au-dessus de 200° C. Ces énergies d'activation sont plus basses que celles correspondant aux phén mènes de transport, et correspondraient au taux de diffusion de Cu^{++} dans CuCl et Cu^{+} dans $CuCl_2$. Elles correspondent aux énerg d'activation de l'autodiffusion de Cu^{+} dans CuCl (0,4 à 0,5 eV) [41] [42].

6.4.1.3. Spectres optiques.

En dehors du spectre d'absorption fondamental de $CuCl_2$ (qui est jaune), la bande observée par REGIS près de 0,40 μ correspond assez bien à des spectres dus à des produits de corrosion en su face ; elle est particulièrement visible à 4,2° K. Elle corres- pond, semble-t-il, à des bandes d'émission (M,N de KLEIM) [43], dont nous avons pu suivre la croissance avec le processus de co rosion à l'air. Pour un échantillon de CuCl pur, fraîchement clivé, ces bandes d'émission sont absentes, mais elles apparais déjà au bout de quelques heures en émission.

Un spectre monotone de diffusion, responsable de la te te jaune de CuCl : $CuCl_2$, est corrélé avec la présence de $CuCl_2$

La bande d'absorption à 0,6 μ, responsable de la coule bleue est vraisemblablement due à des transferts de charge

$$Cu^{+} + Cu^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + Cu^{+}$$

Cette transition est d'autant plus intense que la conc tration en Cu^{++} est élevée, donc, lorsque la diffusion par migr tion thermique à partir des "sources" $CuCl_2$, ou par conduction

ionique, est importante. En principe, quand le cristal ne contient plus que du Cu^{++}, l'intensité de cette bande devrait à nouveau diminuer ; mais avec une concentration molaire au départ de 10^{-3} $CuCl_2$, on n'arrive jamais à cette situation.

Dans des composés particuliers de cuivre, de tels spectres ont été observés vers 1,6 à 2,0 eV (0,8 - 0,6 μ). Dans ces composés, des sites de cuivre sont occupés par des ions Cu^{+}, d'autres par des ions Cu^{++}. Les cuprochlorates en sont un exemple[44-47]. Ces transferts de charge sont des transitions intervalence homonucléaires[48-50].

6.4.1.4. Modèles : coordonnées de configuration[51].

Pour établir l'hypothèse d'un transfert de charge, il faut déjà que les ordres de grandeur puissent être donnés par un modèle simple[52]. Nous considérons un modèle de coordonnées de configuration semi-classique, dans lequel les phonons intervenant dans les états excités et fondamentaux ont la même fréquence, ce qui est une approximation grossière. Nous admettons que ce phonon a un nombre d'onde de 200 cm^{-1}, ce qui est la moyenne des valeurs des phonons optiques dans CuCl[53]. Ceci, encore est arbitraire, et ne peut, pour l'instant, être ni confirmé ni infirmé. Sur la figure 6.42 (cf fig. 3.16 a), on a porté deux paraboles identiques avec leurs sommets en (O, O) pour l'état fondamental, et en (E_0, r) pour l'état excité, dans un diagramme E - Q (Q est une coordonnée normale du réseau).

En négligeant la vibration du point zéro, à 0° K l'absorption optique, suivant le principe de FRANCK-CONDON, se fera verticalement (sans déplacement). Le système se relaxe par émissions de phonons entre (E_{opt}, O) et (E_0, r), et une émission radiative se fera entre (E_0, r) et (E', r). Enfin, après l'émission, le système retourne à l'état initial avec émission de phonons.

Une transition entre (O, O) et (E_0, r) peut aussi se faire par excitation thermique. Son énergie d'activation correspond à E_{th}.

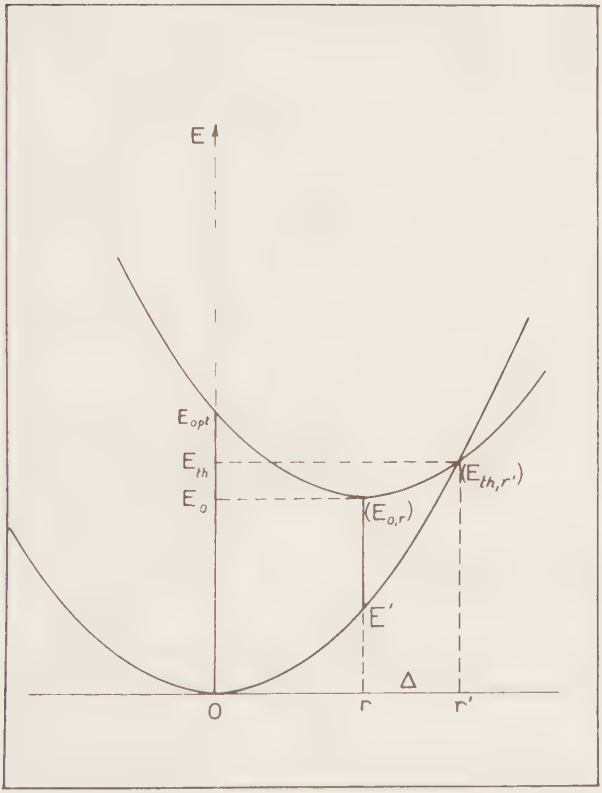


Figure 6.42. Courbe de l'énergie E en fonction d'une coordonnée de configuration pour un centre; on voit que les énergies d'ionisations optique et thermique sont différentes.

Lorsque r est grand, on peut faire un calcul semi-classique.

L'amplitude classique a_0 d'un oscillateur dont l'énergie est de $\hbar\omega$ est donnée par :

$$\frac{1}{2} m a_0^2 \omega^2 = \hbar\omega, \quad \text{soit} \quad a_0^2 = \frac{2\hbar}{m\omega}$$

Le facteur de HUANG et RHYS, S est donné par :

$$\frac{1}{2} \omega^2 r^2 = S\hbar\omega = \frac{1}{2} S m a_0^2 \omega^2$$

S est le nombre de phonons émis de (E_{opt}, o) à (E_0, r).

D'autre part :

$$E_{opt} = E_0 + \frac{1}{2} \omega^2 r^2 \qquad \text{ou} \quad \frac{1}{2} \omega^2 r^2 = E_{opt} - E_0 ;$$

$$E_{th} = \frac{1}{2} \omega^2 r'^2 \qquad \text{et, avec} \quad \Delta = r' - r$$

$$E_{th} = E_0 + \frac{1}{2} \omega^2 \Delta^2$$

$$\text{et } E_{th} = \frac{E_{opt}^2}{4(E_{opt} - E_0)} \qquad \text{ou } E_0 = E_{opt} - \frac{E_{opt}^2}{4 E_{th}}$$

Pour $T \neq 0°$ K ; la théorie de HUANG et RHYS[54] nous permet une détermination de E_0 à partir du profil d'absorption.

La largeur H(T) de la bande est donnée par l'écart en énergie entre les points pour lesquels le coefficient d'absorption K est égal à la moitié de K_{max} (K_{max} étant l'absorption correspondant au maximum de la bande).

$$H^2(T) = \left[8 \ln 2\right] \left[\hbar\omega\right]^2 S \coth x \quad \text{avec} \quad x = \frac{2kT}{\hbar\omega}$$

Pour $kT \ll \hbar\omega$, $\coth x \to 1$
et pour $kT \gg \hbar\omega$, $\coth x \to x$, le point de transition correspondant à $x \simeq 1$, soit, dans notre hypothèse, $T \simeq 110°$ K. Dans les conditions expérimentales des spectres obtenus avec CuCl : $CuCl_2$, $kT \gg \hbar\omega$ et avec :

$$E_{opt} = E_0 + S\hbar\omega$$

$$E_{opt} = E_0 + \frac{H^2}{\{16 \ln 2\}\{kT\}}$$

A 300° K, en énergie réduite (nombre d'onde) :

$$E_0 = E_{opt} - \frac{H^2}{2310}$$, toutes les données étant en cm^{-1}.

Ici, E_{opt}= 16600 cm^{-1} et H ≃ 6000 cm^{-1} vers 280° C;on aura :

$E_0 \simeq 8220\ cm^{-1}$, $E_{th} \simeq 8220\ cm^{-1}$, soit de l'ordre de 1 eV tous les deux,

$r' \simeq r$, et S = 41,1.

Nous avons préféré partir de la relation entre H, E_{opt} et E_0, pour obtenir E_0, plutôt que des énergies d'activation expérimentales thermiques. L'accord est bon si on admet que nous avons sous-estimé E_{th} dans nos mesures de 10 % environ, la mesure ayant été faite à λ fixe, à la position correspondant au maximum à haute température. L'accord est également bon avec W_A et W_B. Il existe cependant une erreur difficile à déterminer sur les mesures de conductivité ; en effet, à ces températures, la conductivité ionique, due à la mobilité du cation, est très importante dans CuCl. Comme l'énergie d'activation de cette conductivité ionique est de l'ordre de l'énergie d'activation de l'autodiffusion (0,4 - 0,5 eV), elle va tendre à diminuer la valeur apparente de l'énergie d'activation.

6.4.1.5. Modèles atomiques.

En partant d'un matériau à deux phases, nous devons expliquer que ces spectres peuvent être observés. Il faut admettre qu'il existe une concentration importante en Cu^{++} dans CuCl, ou de Cu^{+} dans $CuCl_2$, c'est-à-dire, une possibilité de constituer localement des paires de Cu^{+} - Cu^{++}. Ceci n'est possible que si les taux de diffusion sont importants, ce qui est prouvé par la ségrégation très rapide d'un cristal au refroidissement.

Cette possibilité de diffusion à travers un joint $CuCl/CuCl_2$ peut être expliquée par le fait que le réseau de $CuCl_2$ peut être considéré comme un réseau de CuCl dans lequel il manque un plan (111) de Cu sur deux[55]. En conséquence, il y a une distorsion importante suivant un axe (111) de CuCl, et Cu^{++} se déplace de manière à ce que sa coordination avec quatre chlore soit à peu près carrée, deux chlores supplémentaires étant situés nettement plus loin (fig. 6.43). Comme pour CuCl, ce réseau peut être considéré comme un empilement compact d'ions chlore, la conséquence étant que le volume d'une cellule Cu_2Cl_4 (151 $\AA^3$) est seulement de 5 % inférieur à celui d'une cellule Cu_4Cl_4 (159 $\AA^3$). Dans un tel réseau, les éléments de la colonne I_B du tableau de MENDELEIV (Cu, Ag, Au) diffusent rapidement par les sites interstitiels. Suivant une jonction $CuCl/CuCl_2$, quand T augmente, la diffusion de Cu^+ dans les sites vacants de $CuCl_2$ est sûrement favorisée par un transfert d'électrons, qui, en produisant des ions Cu^{++} dans CuCl, neutralise les lacunes de Cu^+. Ceci conduit à des défauts qui correspondent à une structure mixte $CuCl : CuCl_2$ locale. Cette structure ne peut pas être celle d'un composé stable, aucun composé défini n'étant connu, dont la formule soit intermédiaire entre CuCl et $CuCl_2$.

En partant des chlorocuprates de cobalt, on a pu donner la structure de l'ion chlorocuprate[50], $Cu_5Cl_{16}^{7-}$ (figure 6.44), dont les propriétés optiques sont proches de celles que nous observons. Cette structure peut presque se raccorder à l'extérieur à un réseau de CuCl (à 10 % près). En effet, un Cu^+ sur un site cuivre de CuCl est entouré de 4 Cl^- sur les sommets d'un tétraèdre, et de 4 Cu^{++} dans les sites interstitiels de CuCl, tels que $Cu^+ - Cl^- - Cu^{++}$ forment des chaînes linéaires. Les Cu^{++} ont à nouveau 4 Cl^- proches voisins sur les sommets d'un tétraèdre déformé suivant l'axe $Cu^+ - Cl^- - Cu^{++}$ (111) (figure 6.45).

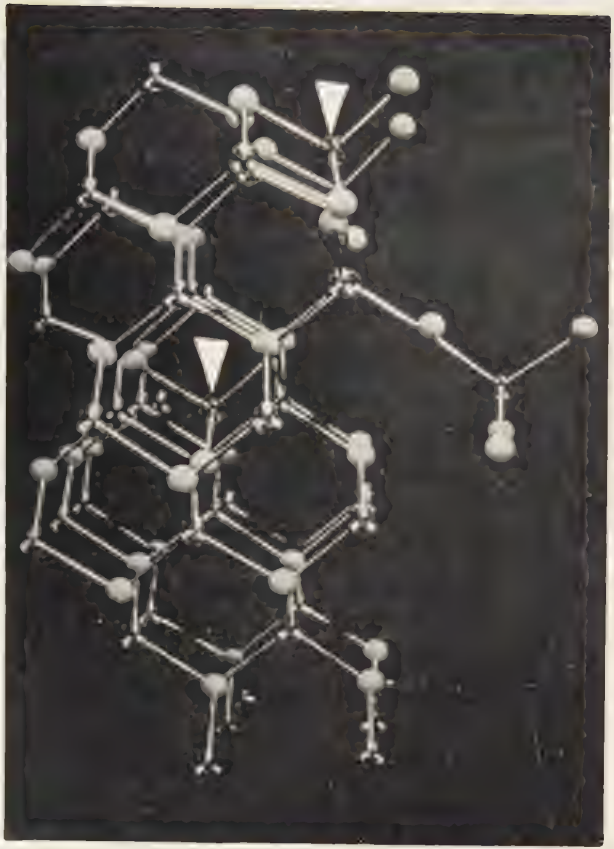
Ce modèle très régulier n'est sans doute pas le plus probable dans CuCl, puisqu'il fait intervenir quatre lacunes de chlore : or ce dernier n'est certainement pas très mobile. En remplissant cette structure, on a des possibilités supplémentaires. En rajoutant quatre CuCl, on obtient Cu^{++} dans une position

Figure 6.43. " Epitaxie " d'un réseau de $CuCl_2$ sur un réseau de CuCl. L'interface correspond à un plan (111). La même "croissance épitaxiale" est possible symétriquement par rapport à un plan (112) de CuCl.

(Cu correspond aux boules transparentes)

Figure 6.45. Insertion d'un ion chlorocuprate dans le réseau de CuCl. La position des Cu^{++} est indiquée par une flèche triangulaire.

(Cu correspond aux boules transparentes)



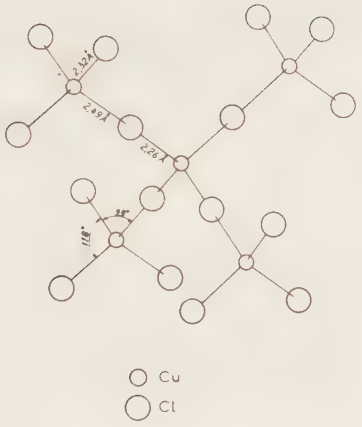


Figure 6.44. a). Structure de l'ion chlorocuprate (d'après ROBIN et DAY (50)).

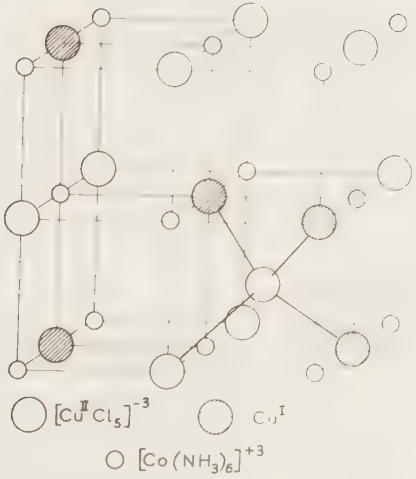


Figure 6.44. b) Structure des chlorocuprates de cobalt pour un cas intermédiaire entre le composé cuivreux et cuivrique (d'après ROBIN et DAY (50)).

interstitielle de CuCl. Dans cette position les4 Cl^- et les 6 Cu^+ plus proches voisins sont à la même distance de 2,708 Å. Ceci est considérablement moins que la distance $Cu^+ - Cu^+$ dans CuCl (3,83 Å) et la distance $Cu^+ - Cu^{++}$ dans l'ion chlorocuprate (4,75 Å). Le champ cristallin reste tétraédrique à cause de l'extension du chlore.

Comme la distance $Cu^+ - Cu^{++}$ n'est pas bien connue, on ne peut pas calculer le recouvrement des fonctions d'onde d'après le modèle de ROBIN[56], mais l'intensité d'oscillateur f, ici de l'ordre de 0,1, supérieure à ce qu'elle est dans les chlorocuprates, indiquerait que la distance $Cu^+ - Cu^{++}$ est inférieure à 4,75 Å.

Les modèles proposés expliquent également la variation du signal de r.p.e. avec la température.

Comme dans les composés II-VI, le signal de Cu^{++} dans un champ tétraédrique ne sera pas observable au-dessus de 4,2° K[57]. Or, dans les sites envisagés pour Cu^{++}, le champ cristallin est tétraédrique, et on ne pourra pas observer ces spectres, les centres n'étant pas stables au-dessous de 0° C.

Si le nombre de spins manquant correspondait à Cu^{++} dans un champ octaédrique, le signal devrait être observable à quelques 10° ou 20° C.

6.4.2. Centres d'impuretés

6.4.2.1. Centres obtenus par addition d'éléments du groupe VI.

Nous discuterons les spectres corrélés au soufre ; nous les avons attribués à un ion S^- substitué à un ion Cl^- pour les raisons suivantes :

- (6.4.2.1.1.) Le rendement $(S^-)/(S$ introduit) est compris entre 0,4 et 1, sans que le spectre ne change qualitativement dans ce

domaine de rendements. Les propriétés de symétrie du spectre r.p.e. compatibles avec ce point n'autorisent qu'un modèle dont la symétrie est tétraédrique.

- (6.4.2.1.2.) On peut observer dans CuCl : S, en r.p.e., une structure superhyperfine facile à expliquer qualitativement avec ce modèle, compatible avec l'absence de structure pour CuBr : S et CuI : S.

- (6.4.2.1.3.) L'application de la théorie de l'effet JAHN-TELLER dynamique au modèle d'un trou p dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique permet d'expliquer les valeurs observées pour g, et d'estimer l'ordre de grandeur des structures superhyperfines et du facteur f de la transition observée.

6.4.2.1.1. Symétrie du centre.

Nous pouvons envisager à priori quatre types de modèles vraisemblables, donnant éventuellement un signal r.p.e. :

- S^- en position substitutionnelle ou interstitielle.
- S_2^- en position substitutionnelle, ou des centres induits par le soufre ;
- un centre complexe ($F - S^-$), F étant une lacune anionique ayant capté un électron,
- un centre complexe ($S^{--} - Cu^{++}$), soit un trou capté sur le cuivre (plutôt que sur le soufre, comme pour S^-).

($F - S^-$) et ($S^{--} - Cu^{++}$) ont une symétrie axiale et correspondent à des trous p ou d. Ils correspondent à une distorsion importante de la symétrie, cette distorsion se faisant suivant des axes binaires et ternaires du réseau de CuCl, respectivement. Le premier centre complexe présentera également le spectre d'un centre F. Dans les halogénures alcalins, S_2^- [60-62] présente généralement le signal, fortement anisotrope, correspondant à W_C au paragraphe 3.4. Ce centre est également caractérisé par un spectre infrarouge correspondant aux fréquences propres de vibration du moléculion S_2^- (560 cm^{-1}), et, surtout, par un spectre d'émission

intense vers 14500-20000 cm^{-1} [63] présentant une structure vibrationnelle correspondant aux mêmes fréquences propres. Ces spectres n'ont jamais été observés, même à de fortes concentrations.

S^- en position interstitielle n'est compatible ni avec la structure superhyperfine, ni avec ce que l'on sait des propriétés des ions chalcogènes dans les réseaux tétraédriques. Il nous reste S^- en position substitutionnelle.

6.4.2.1.2. Structure superhyperfine.

S^- en position substitutionnelle doit avoir 4 Cu^+ proches voisins équivalents. S^- en position interstitielle peut avoir 4 Cu^+ et 6 Cl^- proches voisins dans un site, 4 Cl^- et 6 Cu^+ proches voisins dans l'autre site.

Le spectre r.p.e. superhyperfin sera plus simple pour S^- en position substitutionnelle. En particulier pour H_0 // (1 0 0), les 4 Cu^+ seront équivalents, et on doit observer treize composantes dont les intensités sont proportionnelles à :

1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1

Ceci est bien vérifié. Les sites interstitiels donneraient lieu à un spectre plus complexe, le moment nucléaire de Cl n'étant pas négligeable par rapport à celui de Cu.

Cette répartition des intensités permet d'éliminer un spectre du à un état dont le spin est $\frac{13}{2}$ (pour lequel les écarts seraient dus à un terme en $D\,S_z^2$, par exemple). Les intensités doivent varier en $\{S(S+1) - M(M-1)\}$ pour une transition $M \leftrightarrow M-1$, soit comme :

13 24 33 40 45 48 49 48 45 40 33 24 13

On peut remarquer qu'un tel spectre ne peut provenir d'un centre simple, puisque $S = \frac{13}{2}$ suppose l'association de plusieurs ions dans CuCl.

Suivant le même axe H_0 // (1 0 0), ou pour un polycristal, on observe des raies de 15 - 20 G de large pour CuCl : S, l'ensem-

ble de la structure s'étendant sur 745 Gauss. Pour CuCl : Se, ces valeurs sont à peu près les mêmes (20 G et 700 G respectivement). Nous avons attribué la largeur des raies à une interaction hyperfine avec les halogènes proches voisins de S^-, ce qui est confirmé par le fait que cette largeur ne varie pas entre 4,2° K et 2° K : l'élargissement est inhomogène.

Cette interprétation permet d'expliquer l'absence de structure dans les spectres de CuBr : S et CuI : S. En effet, comme les paramètres cristallins et le degré de covalence ne varient que peu de CuCl à CuI, la largeur des raies sera à peu près proportionnelle au moment nucléaire de l'halogène. Ce moment nucléaire triple en passant de Cl à I. Pour CuBr : S et CuI : S, la largeur des raies devra être de l'ordre de 60 G et 80 G respectivement. Comme la structure a toujours une largeur totale de 700 G, la largeur d'une raie sera supérieure à l'écart $(\frac{700}{12})$G entre deux raies, et on ne pourra plus distinguer de structure superhyperfine.

L'approximation que nous avons faite dans cette hypothèse, paramètre et degré de covalence constant, est bien vérifiée puisque la structure superhyperfine ne diminue que légèrement en passant de CuCl à CuI (de 745 G à 700 G). Ajoutons que 700 G est une valeur trop élevée pour une interaction superhyperfine d'un trou p partagé par quatre ions chlore, même si ce trou passe 100 % de son temps sur les quatre ions chlore[64].

Dans CuCl : Se, une structure hyperfine est observable. L'écart entre les composantes est au maximum de l'ordre de 50 G. Comme nous n'avons pas pu préparer de monocristal de CuCl : Se, Se ségrégeant trop bien, nous n'avons pas pu exploiter quantitativement cette donnée. Le spectre hyperfin est faible et mal séparé. Ceci provient de la faible concentration (7,5 %) du Se naturel en Se^{77}, le seul isotope pour lequel $I \neq 0$ ($I = \frac{1}{2}$, μ_N = 0,5333 magnétons de BOHR nucléaires).

Pour S naturel, une telle structure n'est pas observable (S naturel ne contient que 0,74 % de S^{33}, le seul isotope qui ait un moment nucléaire non nul). En dopant avec S^{33}, ce que nous

avions fait par implantation d'ions, on doit avoir une structure hyperfine de quatre raies écartées de $\frac{55}{3}$ G, (l'amplitude de la structure doit être de 197 MHz pour un trou p entièrement localisé sur le soufre)[65] au maximum, soit un peu moins que la largeur de raies. Ceci explique le résultat obtenu : on ne peut pratiquement plus voir de structure. Bien que ce résultat, non plus, ne puisse être exploité quantitativement, nous considérons ces résultats comme une preuve supplémentaire du fait que le défaut soit centré sur l'ion chalcogène.

Ayant admis que la structure observée de treize raies, équidistantes pour H_0 // (1 0 0), est due à l'interaction superhyperfine avec 4 Cu^+ proches voisins situés sur les quatre sommets d'un tétraèdre, nous pouvons séparer les contributions isotropes et anisotropes a et b, définies à partir des termes $T_{||}$ et $T_{\perp}$, la partie de l'Hamiltonien de spin due à l'interaction superhyperfine :

$$\sum_i \{T_{||} I_{iz} + T_{\perp}(I_{ix}S_x + I_{iy}S_y)\} \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

correspondant aux quatre Cu^+ proches voisins.

Pour le i^e ion Cu^+, nous aurons un quadruplet de raies d'intensité 1, avec des écarts de

$$W_i = a + b(3 \cos^2 \alpha_i - 1)$$

où : $T_{||} = a + 2b$ et $T_{\perp} = a - b$

α_i est l'angle formé par l'axe S^- - Cu_i^+ et la direction de H_0.

Nous avons eu le meilleur accord avec a ≃ 6b.

Pour H_0 // (100), $\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ($\alpha = 54,7°$) pour les quatre ions, et W = a.

Les treize raies résultantes sont équidistantes.

Pour H_0 // (110), $\cos \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}$ ($\alpha = 35,3°$) et W = a pour deux ions ; $\cos \alpha = 0$ ($\alpha = 90°$) et W = a - b pour deux ions.

On combine deux quadruplets pour lesquels les écarts sont de $\frac{7}{6}$ a avec deux quadruplets pour lesquels les écarts sont $\frac{5}{6}$ a.

Pour H_0 // (111) :

$\cos \alpha = \frac{1}{3}$ ($\alpha = 70{,}5°$), $W = a - \frac{2}{3} b$ pour trois ions ;

$\cos \alpha = 1$ ($\alpha = 0°$), $W = a + 2 b$ pour un ion.

On combine un ensemble de dix raies dont les intensités relatives sont :

1 3 6 10 12 12 10 6 3 1

et les écarts de $\frac{8}{9}$ a, avec un quadruplet pour lequel les écarts sont de $\frac{4}{3}$ a, et les intensités

1 1 1 1

Pour toutes les directions α_i, $\sum_{i=1}^{4} 3 \cos^2 \alpha_i - 1 = 0$, l'amplitude de la structure est toujours de 12 a, et a est donc connu avec précision. La valeur de b dépend de l'ajustage, qui est d'autant plus difficile que les raies sont plus larges et b plus petit.

Dans notre cas : 12 a = 745 ± 5 G et a = 62,1 ± 0,5 G ; par conséquent b ≃ 10 G.

6.4.2.1.3. Application de la théorie de l'effet JAHN-TELLER.

Une difficulté surgit en considérant le modèle adopté pour S^-. Un champ cristallin de symétrie T_d ne lève pas la dégénérescence du triplet orbital correspondant à un trou p : on peut avoir g isotrope. Mais les facteurs de LANDE g seront très différents de 2 ;

Pour l'état $^2P_{3/2}$, $g_J = \frac{4}{3}$ et

pour l'état $^2P_{1/2}$, $g_J = \frac{2}{3}$

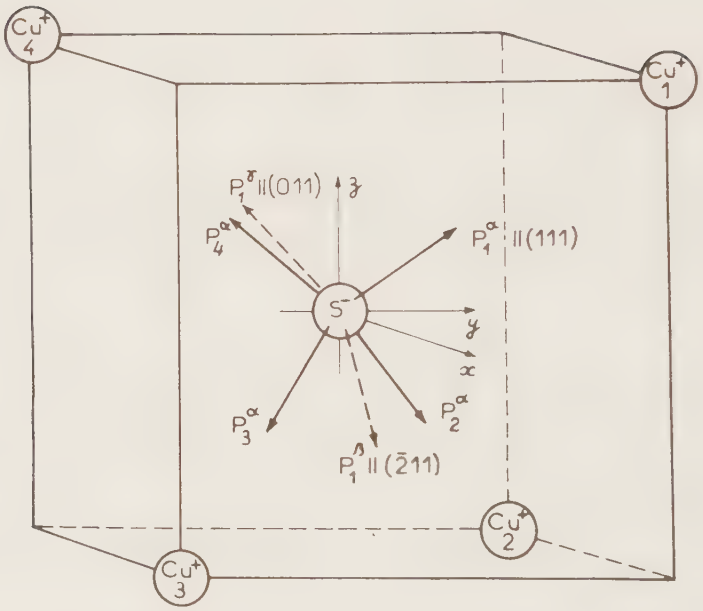


Figure 6.46. Orientation des fonctions d'onde p_j sur le site de S^-.

Comme g est voisin de 2, on doit admettre que le moment orbital est bloqué par exemple par une levée de dégénérescence par effet JAHN-TELLER ; comme g est de plus isotrope, on doit considérer un effet dynamique du à l'interaction du système avec des modes de vibrations. Dans ce modèle, la fonction d'onde de l'état fondamental sera une somme $\sum_{i=1}^{4} \Phi_i$ de produits (de BORN-OPPENHEIMER) d'une fonction p_i^α (électronique) et d'une fonction vibrationnelle χ_i (correspondant dans CuCl à un mode triplet T_2 favorable à la stabilisation d'un état p_i^α), avec i = 1, 2, 3, 4 correspondant aux quatre directions (111), (11$\bar{1}$), (1$\bar{1}$1) et ($\bar{1}$11). p_i^α sera une fonction p dont les axes des lobes sont parallèles à ces axes ternaires. Les états excités seront constitués des fonctions p_i^β et p_i^γ correspondant à des lobes perpendiculaires aux p_i^α (figure 6.46).

Les p_i^α forment une représentation réductible d'ordre 4 de T_d, les χ_i une représentation irréductible d'ordre 3 et les produits de B.O. :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{4} \Phi_i^\alpha = \sum_{i=1}^{4} p_i^\alpha \chi_i$$

se séparent en construisant des combinaisons linéaires adaptées à la symétrie, en un singulet vibrationnel (A_1) et un triplet vibrationnel (T_2) comme nous l'avons vu au paragraphe 3.5.

Les états $p_j^\beta \chi_j$ et $p_j^\gamma \chi_j$, où p_j^β et p_j^γ ont des lobes perpendiculaires à p_j^α, ont des énergies plus élevées que $p_j^\lambda \chi_j$, car χ_j n'est pas favorable à leur stabilisation.

La séparation JAHN-TELLER, due à la distorsion trigonale entre les états fondamentaux et excités doit être de l'ordre de 1 eV, l'énergie de la transition observée (en fait, dans une symétrie T_d, seule la transition $A_1 \rightarrow T_2$ correspond à une transition dipolaire). En principe, l'état fondamental est le triplet T_2, l'écart entre A_1 et T_2 pouvant être très petit lorsque $E_{JT} \gg \hbar\omega$. Dans la théorie usuelle où l'on néglige les états électroniques excités, l'énergie des états T_2 est plus basse que celle de A_1.

Comme g = 2, nous sommes obligés d'admettre que A_1 est au-dessous de T_2. Ceci peut être expliqué par la proximité des bandes de valence qui contiennent une contribution S (de même symétrie que A_1) allant jusqu'à 9.10^{-2} en dehors du point Γ.(66)

Les représentations de A et T_2^α seront :

$$A_1 : N(\phi_1^\alpha + \phi_2^\alpha + \phi_3^\alpha + \phi_4^\alpha)$$

$$T_2^\alpha : \begin{cases} N'(\phi_1^\alpha - \phi_2^\alpha - \phi_3^\alpha + \phi_4^\alpha) \\ N'(\phi_1^\alpha - \phi_2^\alpha + \phi_3^\alpha - \phi_4^\alpha) \\ N'(\phi_1^\alpha + \phi_2^\alpha - \phi_3^\alpha - \phi_4^\alpha) \end{cases}$$

Pour trouver N, on écrit, pour A :

$$1 = \langle\Phi|\Phi\rangle = N^2(4 + 12\, S_p S_\chi)$$

avec : $S_p = \langle p_j | p_k \rangle = -\frac{1}{3}$

$S_\chi = \langle \chi_j | \chi_k \rangle$ $(S_\chi < 1)$

Ceci permet de calculer le facteur de LANDE du niveau A_1. Pour un singulet $g \simeq 2 + \Delta g$ $(\Delta g \leqslant 1)$. $\Delta g = g - g_s$ sera donné par : $2 \sum_i \frac{\lambda \langle L_z \rangle^2}{\Delta E_i}$ (où λ est le terme d'interaction spin-orbite) entre A_1 et les niveaux excités ; le seul terme non nul sera celui correspondant à T_1 (représentation de L_x, L_y, L_z dans T_d) ;

La somme se réduit à un seul terme avec $\Delta E_{A_1 \to T_1} = \Delta E$ (énergie correspondant à la transition $A_1 \to T_1$, en principe dipolaire magnétique), et, avec :

$$\langle\Phi|L_z|T_1(z)\rangle = N^2\{4\ (\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} S_\chi)\} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

on a : $\Delta g = \frac{2\lambda}{3\Delta E}$

En admettant que l'écart entre les états excités issus de p_i^{β} et p_i^{γ} soit faible par rapport à l'écart entre A_1 et T_1, on peut calculer Δg en remplaçant $\Delta E_{(A_1 \rightarrow T_1)}$ par l'énergie correspondant à la transition optique observée.

Les valeurs de λ sont comprises entre 192 cm^{-1} et 330 cm^{-1} selon que l'on part des états spectroscopiques de S[67], ou que l'on extrapole la valeur pour S^- à partir des ions isoélectroniques neutres ou positifs[68].

Pour $CuCl : S^-$: avec $\Delta E = 10800\ cm^{-1}$ et $\lambda = 192\ cm^{-1}$

$$\Delta g = \frac{2}{3} \cdot \frac{192}{10800} = 0{,}0118$$

avec : $\Delta E = 10800\ cm^{-1}$ et $\lambda = 330\ cm^{-1}$

$$\Delta g = \frac{2}{3} \cdot \frac{330}{10800} = 0{,}0204 \quad (\Delta g_{exp} = 0{,}036)$$

Pour $CuCl : Se^-$ ($\lambda = 1620\ cm^{-1}$ par extrapolation à partir des ions isoélectroniques), avec $\Delta E = 13400\ cm^{-1}$

$$\Delta g = \frac{2}{3} \quad \frac{1620}{13400} = 0{,}0806 \quad (\Delta g_{exp} = 0{,}080)$$

L'accord est bon pour $CuCl : Se^-$, mais n'est qu'approximatif pour $CuCl : S^-$. Pour $CuBr : S^-$ et $CuI : S^-$, l'accord est également approximatif :

. Pour $CuBr : S^-$, avec $\Delta E \simeq 10000\ cm^{-1}$

$\Delta g \lesssim 0{,}023$ ce qui est trop peu ($\Delta g_{exp} = 0{,}046$) ;

. pour $CuI : S^-$, avec $\Delta E \simeq 6000\ cm^{-1}$

$\Delta g \lesssim 0{,}040$ ce qui est également trop peu ($\Delta g_{exp} = 0{,}07$).

Les ordres de grandeur sont néanmoins corrects, et les variations de Δg avec les paramètres correspondent à ce qui peut être prévu.

Les différences peuvent être dues au fait que nous assimilions l'énergie $\Delta E_{(A_1 \rightarrow T_1)}$ à l'énergie de la transition optique observée, mais également au fait que nos fonctions électroniques

soient purement p_X- (X = chalcogène). L'existence d'une structure superhyperfine due aux cuivres et chlores montre qu'il faut tenir compte des ions voisins. Dans notre cas, la différence (Δg expérimental - Δg théorique) est systématiquement positive, elle serait par conséquent due à une contribution des fonctions d'onde p (par exemple des halogènes).

Egalement, pour expliquer l'existence d'une structure superhyperfine nous devons considérer les contributions des proches voisins en écrivant Φ un peu différemment :

$$\Phi = N \sum_{j=1}^{4} \Phi_j (r)\, \chi_j (Q)$$

avec :

$$\Phi_j(r) = \frac{1}{N'} \{\psi_{pj}(S) + \alpha\psi_S(Cu) + \beta\psi_{dj}(Cu) + \gamma \sum_{i \neq j} \psi_{di}(Cu)\}$$

avec $\alpha, \beta, \gamma \ll 1$

La structure superhyperfine sera donnée par β ou γ, les facteurs des contributions S donnant a, les facteurs des contributions p et d donnant b.

Les $\beta_{s,\ p,\ d}$ sont définis et calculés par :

$$\beta_{s,\ p,\ d} = - \langle \psi_j(s,\ p,\ d) | \psi_{P_j} \rangle$$

(de même pour les $\gamma_{s,\ p,\ d}$).

En partant de a = 62 G, la densité de spin S sera de 5,5 % sur les 4 Cu^+ (1,376 % sur chaque Cu^+).

Si b est entièrement du à une contribution 3d, sa valeur correspond à une densité de spin de 15,4 % sur les 4 Cu^+ (elle est inférieure s'il y a une contribution p).

Enfin, on peut remarquer que la transition $A_1 \rightarrow T_2$ doit pouvoir être observée en absorption optique et par effet RAMAN. Comme E_{JT} est grand ($E_{JT} \simeq 500\ \hbar\omega$, $\hbar\omega$ correspondant à la fréquence fondamentale optique de CuCl, soit à peu près au mode local,

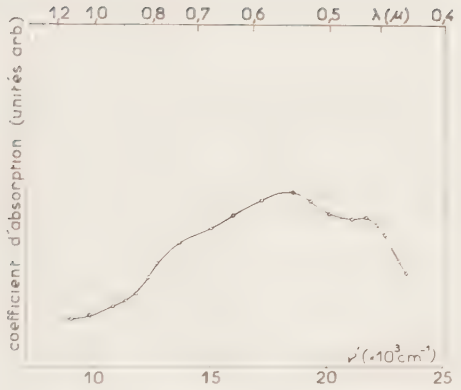


Figure 6.47. Spectre d'absorption différentiel entre l'échantillon F40 bis et F40 ($CuCl : BaCl_2$: S oxydé à l'air et frais).

Ce spectre peut être comparé à ceux de la figure 6.40.

S^- et Cl^- ayant la même charge et à peu près la même masse), l'écart $A_1 \leftrightarrow T_2$ doit être très faible, de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} ou moins ; l'observation est par conséquent plus aisée par effet RAMAN. On peut peut-être attribuer les raies RAMAN observées à 40 cm^{-1} à cette transition[69]. On sait que les mêmes centres sont observables dans ZnS, où ils sont anisotropes, et un doublet RAMAN inexpliqué a de même été observé vers 27 cm^{-1}[69].

6.4.2.2. Centres obtenus par addition d'impuretés anioniques complexes.

Dans les cristaux sulfurés oxydés, ou préparés sous atmosphère de SO_2, la morphologie et la variation thermique d'une nouvelle bande (fig. 6.47) caractéristique nous ramène à la discussion des spectres obtenus à haute température pour CuCl : $CuCl_2$.

Contrairement à ce dernier cas, les spectres sont stables à température ambiante. Les paramètres sont, à peu de choses, les mêmes, et, par conséquent, E_0 est égal à 1 eV dans le modèle des coordonnées de configuration.

Là, encore, le modèle n'a pas pu être déterminé par r.p.e. le spectre correspondant au soufre restant toujours important. Il est vraisemblable que le modèle correspond à une molécule SO_3 Cu placée dans le réseau : c'est-à-dire, autour d'un Cu^{++}, plusieurs ions chlore ont été remplacés par des ions chalcogène ; on sait que Cu^{++} peut accepter une telle coordinance dans les II-VI, et des structures complexes comme les composés définis compris entre CuS et Cu_2S. Dans ce dernier le tétraèdre déformé de chalcogènes autour du cuivre semble rester l'unité stable[55][58].

On peut par ailleurs admettre à priori l'existence des deux états d'oxydation stabilisés dans de tels mélanges CuCl : S, O: c'est le chlorure cuivreux et les sulfites ou sulfates cuivriques qui sont les plus stables à température ambiante[59]. C'est en partant de ce principe qu'il est, à notre avis, possible de concevoir des mémoires optiques avec des cristaux présentant ces défauts photochromes.

6.4.2.3. Centres obtenus par dopage avec des éléments I_B.

Comme l'intensité des spectres reste toujours très faible, nous ne pouvons pas faire de corrélations. Les mêmes signaux sont obtenus, quel que soit l'élément I_B, seule l'intensité change. Pour cette raison il semble prématuré d'associer un modèle à ces centres. Ce sont sans doute des donneurs peu profonds, plutôt que des accepteurs peu profonds, g étant proche de 2 (on sait que pour des niveaux peu profonds, g correspond à peu près au facteur de LANDE des porteurs libres, électrons ou trous). Le facteur de LANDE des trous, estimé d'après les spectres excitoniques par CERTIER[70][71], doit être proche de 1,1 à 1,3. Il reste néanmoins une contradiction avec la théorie de SONG et KAHN[72] : g - 2 devrait être positif dans CuCl. Or les trois signaux observés ont un $\Delta g = g - 2$ négatif.

Deux signaux ont des g très proches de 2. Nous les attribuons à des niveaux très proches de la bande de conduction, et leur facteur de LANDE serait donc proche de celui des électrons dans la bande de conduction.

Le troisième signal, à g = 1,927 est plus difficile à expliquer. Il s'agirait d'un donneur assez profond, dont un modèle pourrait être décrit par une fonction d'onde constituée d'états de la bande de conduction avec $\vec{k} \neq 0$ (le centre, profond, étant déjà localisé).

Comme, en dehors de k = 0 (point Γ de la zone de BRILLOUIN), les contributions d et p ne sont plus négligeables, le facteur de LANDE sera fortement abaissé. Ceci est un cas qui n'a pas, à notre connaissance, été observé dans les semi-conducteurs usuels, plus covalents[73][74].

Un problème supplémentaire se pose dans ce cas. Lorsqu'on a un mélange CuCl : AgCl, ou CuCl : AuCl, on pourrait s'attendre à être dans le cas d'excitons du type "amalgamation", d'après ONODERA et TOYOZAWA[75]. La même difficulté surgit dans l'interprétation des résultats sur CuCl dopé avec des halogènes[76].

Il semble a priori difficile de concilier l'existence d'excitons amalgamés et l'existence de niveaux peu profonds dans la bande interdite pour le même dopant.

Ceci pourrait être expliqué par le fait que ce comportement n'existe qu'au voisinage de la concentration critique, entre l'alliage et la séparation en deux phases. Cette concentration est toujours forte (de l'ordre du %, typiquement), et on observe une bande d'impureté. Un argument en faveur de cette hypothèse est que les centres isolés, dont les spectres sont aisés à prévoir (cf paragraphe sur Cu°, Ag°, Au°) n'ont jamais été observés. Il en était de même pour les centres halogènes isoélectroniques[77].

CHAPITRE 7

DEFAUTS PONCTUELS DANS Cu_2O

Dans ce chapitre nous étudierons les spectres de résonance magnétiques observés dans les échantillons considérés au laboratoire comme les plus purs, et la corrélation entre les spectres de résonance et les propriétés de photomémoire ; ces dernières sont corrélées aux traitements thermiques. Les spectres observés correspondent à des ions de transitions. Nos mesures sont en contradiction avec les rares mesures publiées.

7.1. INTRODUCTION

Un certain nombre de travaux ont été faits par le groupe de STRASBOURG et d'autres groupes sur les propriétés de transport de Cu_2O[1].

Un phénomène spectaculaire, la photomémoire[2-4], a été étudié plus particulièrement : l'un des buts de l'étude des défauts dans Cu_2O était d'expliquer les causes de ce phénomène.

"L'effet de photomémoire est l'augmentation de la conductivité d'un matériau sous l'effet d'un éclairement adéquat"[1]. La différence par rapport à un effet photoélectrique habituel est que l'effet reste, même après arrêt de l'éclairement. L'effet est observable sur des échantillons recuits sous une pression partielle d'oxygène vers 1000° K et refroidis rapidement, échantillons que nous qualifierons de "photomémorisables". Après éclairement ils sont "photoactivés" ou "photomémorisés". Pour avoir des échan-

tillons "non photomémorisables", on recuit Cu_2O sous vide au-dessus de 700° K.

Des études optiques ont également été effectuées au laboratoire.

On a essentiellement observé des bandes d'absorption dans l'infra-rouge proche (vers $\lambda \simeq 1\mu$) [1][5][6] et essayé de corréler leur présence avec les propriétés de transport. Cette étude a conduit à placer des niveaux accepteurs et donneurs dans la bande interdite de Cu_2O [1] ; cependant les natures des défauts correspondant à ces niveaux ne peuvent, pour deux raisons, que faire l'objet d'hypothèses :

- les méthodes physiques employées précédemment étaient très sensibles -bien plus sensibles que la r.p.e.-, mais peu spécifiques : le rôle (donneur ou accepteur) des défauts pouvait être défini, mais le modèle des centres ne pouvait être déterminé.

- L'anlyse spectrale d'arc et d'étincelle ne permet pas de définir des concentrations molaires inférieures à 10^{-5} - 10^{-6} pour la plupart des éléments. Or l'analyse des phénomènes de transport montre que le nombre des centres concernés correspond à une concentration typiquement de 10^{16} - 10^{17} centres par cm^3, qui est la limite des possibilités de l'analyse spectrale. Il n'est donc pas possible de savoir si les propriétés de transport font intervenir des défauts intrinsèques du réseau (solution envisagée par la plupart des auteurs), ou des défauts centrés sur des impuretés.

Le nombre d'expériences faites précédemment sur la r.p.e. des défauts de Cu_2O est très réduit. En principe Cu_2O pur devrait être diamagnétique ; le paramagnétisme qui peut être observé dans certains cas est du à la présence de CuO. Ce paramagnétisme a été étudié par des méthodes statiques [7].

Par résonance on observe, même à température relativement élevée (à 77° K et à la température ambiante) un spectre important, anisotrope, pour lequel $g \simeq 2{,}2$ [8][9]. Ce signal n'a pas été attribué. Par éclairement WEICHMAN et ses collaborateurs ont observé une modification autour de $g = 2$, observable à 4,2° K seulement ; quatre bandes induites par cet éclairement correspondraient à des

résonances de porteurs dans des particules de Cu. Néanmoins les auteurs eux-mêmes estiment que la morphologie de ces spectres ne correspond pas à cette interprétation [8].

Dans une autre série d'expériences, JEROME, WEGER et FEHER ont tenté de mettre en évidence la résonance des excitons [10]. Pour des raisons qui seront discutées ultérieurement (cf § 7.4), leur expérience est, de ce point de vue, un échec. Cependant, ayant travaillé à 1,2 - 1,5° K sur un monocristal, ils ont aperçu une raie très faible à g ≃ 1,5, qu'ils ont attribué à une impureté. La sensibilité de l'appareil utilisé était sans doute insuffisante. Le signal à g ≃ 2,2 n'a pas été observé : ceci est tout à fait normal (cf paragraphe 7.2.1.).

7.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : SPECTRES R.P.E.

7.2.1. Spectres sans excitation optique.

Tous les échantillons préparés par la méthode d'oxydation de GROSMANN [11] [12] par croissance de grain, présentent des spectres qui peuvent être classés en cinq types bien différents, selon leur morphologie et leur variation avec la température. Ils sont désignés sur la figure 7.1. Il reste évidemment de nombreuses raies plus ou moins noyées dans le bruit, mais leur allure n'est pas trés régulière :

1. Un spectre ①, déjà visible à température ambiante, correspondant aux spectres observés par WEICHMANN et al. [8], est centré sur g ≃ 2,2. Par comparaison avec CuO et des plaquettes de Cu_2O oxydées, nous avons attribué ce spectre à Cu^{++} dans CuO. La largeur des raies, même pour un monocristal, montre que les ions paramagnétiques doivent être proches : ceci n'est pas le cas d'ions Cu^{++} dispersés dans le réseau. Par ailleurs le spectre a bien le même comportement en fonction de la température : son intensité ne varie pas en T^{-1}, mais disparaît presque totalement à la température de l'Hélium liquide, raison pour laquelle JEROME et al. [10]

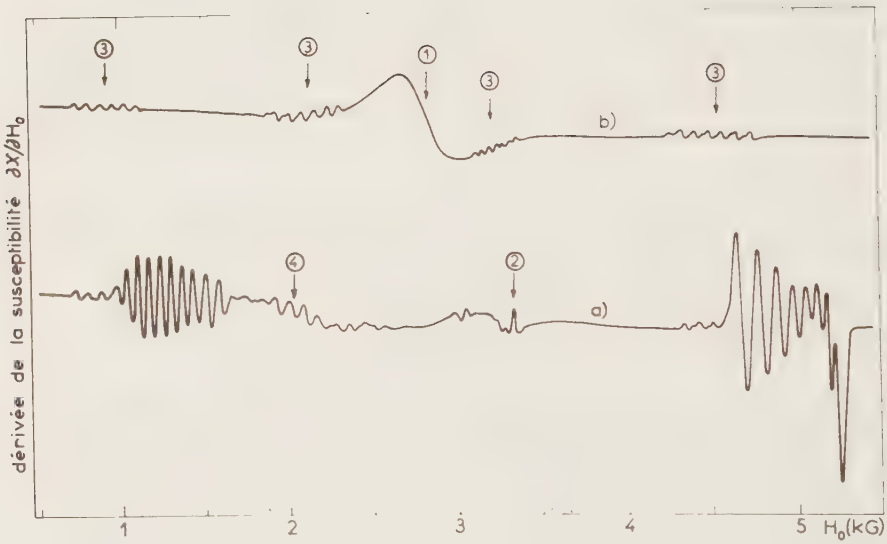


Figure 7.1. Spectres de résonance paramagnétique de Cu_2O (direction très proche (3°) de l'axe quaternaire: H_o // (100))

a) à 4,2°K

b) au-dessus de 4,2°K.

Position des différents spectres. Il faut remarquer que ④ ne correspond qu'à une bande large. Les structures fines présentes aux mêmes champs H_o font partie du spectre ⑤ ,qui contient toutes les raies restantes.

ne l'ont pas observé sur un échantillon du Laboratoire de Spectroscopie. Comme il s'agit de la résonance d'une phase séparée, nous n'avons pas cherché les corrélations avec les phénomènes de transport.

2. Un spectre (2) est observé à g = 2,000. La largeur de la raie unique est inférieure à 5 G.

Le décalage entre g = 2,0023 et cette raie est mesurée directement avec un étalon, un monocristal de DPPH (Diphénylpicrilhydrazyle).

On retrouve le même spectre pour les échantillons sur lesquels l'électrode de cuivre évaporé sous vide n'a pas été totalement décapée. Ce spectre est également obtenu pour Cu évaporé sur CuCl, lors d'une diffusion incomplète.

L'intensité de cette raie reste toujours très faible, mais ne varie ni suivant l'éclairement, ni avec le temps. Aucune corrélation avec les phénomènes de conductivité n'a été trouvée. Nous l'attribuons à Cu métallique phase séparée dans, ou sur, Cu_2O. La résonance est observable aussi longtemps que les grains de Cu sont assez petits pour que leur conductivité ne diminue pas le coefficient de surtension de la cavité [13] [14] [15].

3. Un spectre (3) très faible constitué de quatre multiplets est quelquefois observé vers 900 G, 2110 G, 3250-3300 G, et 4520 G : ces valeurs de champ correspondent aux centres de multiplets de six raies hyperfines. L'écart entre les composantes hyperfines est de 77 G environ à champ faible (à 900 G) et de 80 G environ pour le multiplet à champ fort centré à 4520 G.

Ce spectre a une intensité très faible, environ 1 % de l'intensité des spectres (5), que nous verrons ci-dessous, à 4,2° K.

Le spectre étant de si faible intensité, il n'a pu être séparé du spectre (5) qu'au réchauffement, car le spectre (5) disparaît plus rapidement au-dessus de 4,2° K que le spectre (3). En raison de cette intensité, il n'a pas non plus pu être corrélé aux propriétés de photomémoire.

En présence du spectre ⑤, il n'est bien séparable que pour H_0 // (100). Les structures fines nous montrent qu'il s'agit d'un spectre hyperfin correspondant à $I = \frac{5}{2}$. Les seuls éléments courants (en dehors des lanthanides et des actinides) dont tous les isotopes naturels ont $I = \frac{5}{2}$, sont l'aluminium (^{27} Al) l'iode (^{127}I), le manganèse (^{55} Mn), avec des moments magnétiques du même ordre de grandeur. Il nous semble peu vraisemblable que Al et I ayant capté un trou ou un électron aient un spectre aussi compliqué avec H_0 // (100), même si D, E $\neq$ 0, avec S $\geqslant$ 1. Si l'écart entre les multiplets correspond à la structure hyperfine d'un ion, il ne peut provenir que d'un électron S (par exemple 4 s de Cu°). Dans ce cas, il doit être centré sur g = 2, le spin nucléaire doit être entier et égal à 2 au moins, et l'on ne verra pas, au moins, l'une des composantes, située vers 5750 G. Là encore, il faut que tous les isotopes naturels de l'élément requis aient au moins un spin nucléaire entier supérieur à 2. Aucun élément connu ne correspond à ces conditions. Le spectre correspond donc, vraisemblablement, à Mn^{2+} dans l'état $^6S_{5/2}$, avec D $\neq$ 0 et élevé et, sans doute, a très petit. Comme on ne peut pas suivre les composantes en fonction de l'angle entre H_0 et les axes du cristal, nous ne pouvons pas donner la valeur des paramètres D et a. Elle est au moins de 500.10^{-4} cm^{-1}. Ceci suppose vraisemblablement l'existence d'une lacune de cuivre voisine. Il est intéressant de considérer le taux de réduction de la structure hyperfine $\frac{77\ G}{84\ G} = 0,93$. Ceci indiquerait une forte ionicité. Ce rapport est plus élevé que pour CuCl[16].

4. Une raie isotrope large, plus ou moins intense suivant les échantillons. Ce spectre ④ correspond à g $\simeq$ 3,14. La largeur de cette raie est de 500 G. Elle n'est observable qu'à 4,2° K. La présence du spectre (1), qui est assez large à la température de 77° K, ne nous permet pas d'affirmer que le spectre (4) est absent à T > 4,2° K. Il reste, certainement, comparativement très faible, s'il varie en T^{-1}.

5. Le spectre ⑤, anisotrope et très complexe, n'apparaît qu'à la température de l'hélium liquide. C'est sans doute la composante à champ faible qu'ont entrevu JEROME et al.[10].

Sur la figure 7.2 on a porté le spectre r.p.e. pour une direction du champ magnétique externe parallèle à l'axe (100).

Sur la figure 7.7 on a porté la variation angulaire de ce spectre, en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe binaire du réseau (110) perpendiculaire à la direction du champ externe H_0. De cette manière, on a, successivement H_0 // (100), H_0 // (111), H_0 // (110) (figures 7.2 ; 7.4 ; 7.5).

Le grand nombre des composantes nous contraint à la simplification du spectre. Les nombreuses séries de quatre ou huit raies de même intensité nous montrent qu'il s'agit de composantes hyperfines (ou superhyperfines) ; aussi n'avons nous considéré que le centre de gravité des octuplets que nous avons suivi pour tous les angles (fig. 7.7). Cette simplification apparaît sur la figure 7.9.

Dans les conditions expérimentales correspondant à cette figure g = 2,002 (3) pour H_0 = 3310 ± 5 G.

Pour H_0 // (110) on a des maxima d'absorption pour

880 G (g = 7,530)

1710 G (g = 3,875) et 3910 G (g = 1,695)

Pour H_0 // (111), on a des maxima d'absorption pour

1075 G (g = 6,164) et 4230 G (g = 1,567)

Pour H_0 // (100), on a des maxima d'absorption pour

1250 G (g = 5,296) et 5200 G (g = 1,274)

Il est difficile d'estimer les erreurs que l'on fait en partant des centres de gravité des multiplets, puisque cette simplification suppose déjà des hypothèses de notre part :

- nous supposons que l'interaction nucléaire quadrupolaire est nulle.

- nous ne tenons pas compte des décalages entre les quadruplets et les octuplets. Ces décalages ne peuvent pas être dus à une

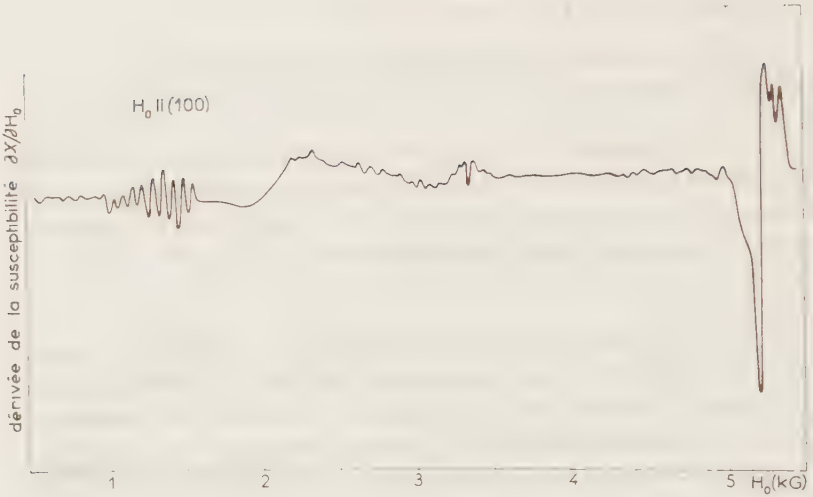


Figure 7.2. Spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O à 4°K.
Le champ externe est parallèle à un axe cristallin quaternaire.

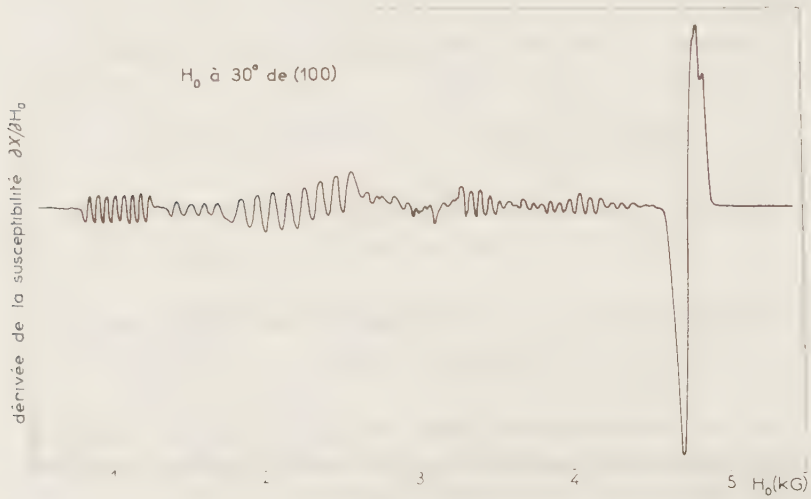


Figure 7.3. Spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O à 4°K.
Le champ externe est à 30° d'un axe cristallin quaternaire,
dans le plan perpendiculaire à l'axe (0 $\bar{1}$ 1).

mauvaise orientation du cristal ni au fait que les axes de l'éllipsoïde de g ne soient pas tout à fait des axes simples du réseau cristallin parfait de Cu_2O, ou des axes très proches pour deux spectres analogues (fig. 7.7).

Nous considérons que nous avons deux spectres dont les g varient de manière analogue. S'il n'est pas possible de suivre les quadruplets pour tous les angles, il semble pourtant que les g_1 et g_2 soient un peu plus élevés, g_3 étant le même que pour le spectre des octuplets.

L'expérience montre d'autre part qu'une désorientation faible (5 - 10°) décale le signal à fort champ, le plus intense, près de H_0 // (100), de plusieurs centaines de Gauss. La précision que l'on peut assurer, somme de l'erreur sur l'orientation par RX et de l'erreur sur le positionnement dans le cryostat est de l'ordre du degré.

Ceci conduit à des erreurs de l'ordre de 50 G au moins du côté des champs forts, et de 10 G du côté des champs faibles.

Ces désorientations nous ont permis de voir que les raies intenses (signal à champ fort) se séparaient en multiplets dont les composantes se raccordent bien avec les variations des composantes déjà séparées pour une bonne orientation : ceci n'apparaît pas, en effet, de manière évidente sur la figure 7.2. Ceci confirme la corrélation entre les intensités des composantes, et nous permet d'affirmer qu'il s'agit de la variation angulaire d'un seul spectre, ou de deux spectres superposés dont la variation angulaire est la même, la séparation ne pouvant être faite que par l'allure du spectre hyperfin.

Le signal à 3910 G (g = 1,695) varie peu avec une désorientation à partir de l'axe (110), même si l'angle est important. C'est vraisemblablement cette composante qui fut observée par JEROME et coll.

Les axes de l'ellipsoïde des g doivent expliquer tous les signaux observés. Si deux axes, correspondant aux valeurs extrêmes de g, sont évidents, la valeur de g correspondant au

troisième axe doit être choisie, par essais et erreurs, entre deux valeurs.

Les deux axes évidents sont (100), avec $g_3 = 1,274$ et (110) avec $g_1 = 7,530$. Le troisième axe est perpendiculaire à (100) et (110) ; c'est un autre axe (110) pour lequel on choisit :

$$g_2 = 3,875 \text{ (à 1710 G)}$$
$$\text{ou } g_2 = 1,695 \text{ (à 3910 G)}$$

En admettant que l'orientation des centres se fasse au hasard suivant les axes équivalents, nous devons calculer les g suivant des axes quaternaires et binaires qui ne sont pas les axes principaux de l'ellipsoïde des g.

1ère solution :

Nous verrons, pour $H_0 \,//\, (100)$, le signal de tous les axes (100), (010) et (001) des centres. Il y en a deux : $g_3 = g_{3(100)}$ et g' que nous désignons par $g'_{(100)}$, bien que l'on devrait logiquement le désigner par $g'_{(010)}$ ou $g'_{(001)}$

$$g_{3(100)} = 1,274$$

$$g'^2_{(100)} = \frac{1}{2} (g_{1(110)})^2 + \frac{1}{2} (g_{2(110)})^2$$

g' correspondra aux deux axes quaternaires (010) et (001), perpendiculaires à (001), dans le même plan que l'axe binaire (011) correspondant à g_1 ;

On trouve : $g'_{(100)} = 5,988$;

De même pour $H_0 \,//\, (111)$ on a deux signaux : $g'_{(111)}$ et $g''_{(111)}$.

$$(g'_{(111)})^2 = \frac{2}{3} (g_{1(110)})^2 + \frac{1}{3} (g_{3(100)})^2 \text{ et } g'_{111} = 6,191$$

$$(g''_{(111)})^2 = \frac{2}{3} (g_{2(110)})^2 + \frac{1}{3} (g_{3(100)})^2 \text{ et } g''_{(111)} = 3,248$$

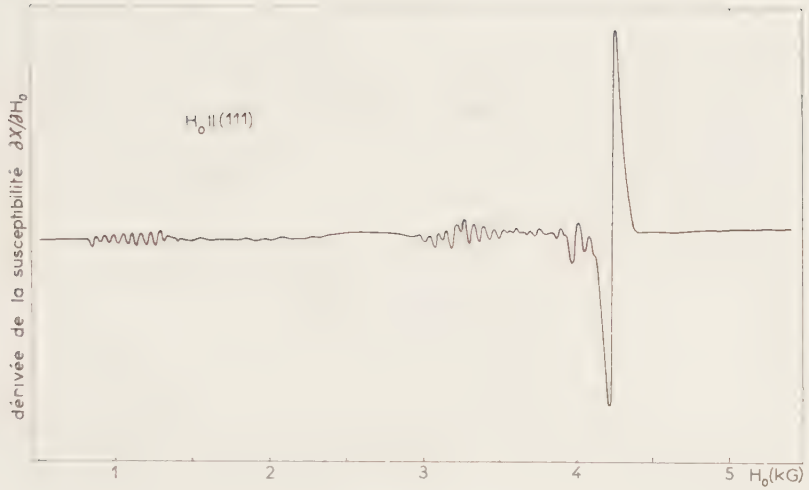


Figure 7.4. Spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O à 4°K.
Le champ externe est parallèle à un axe cristallin ternaire.

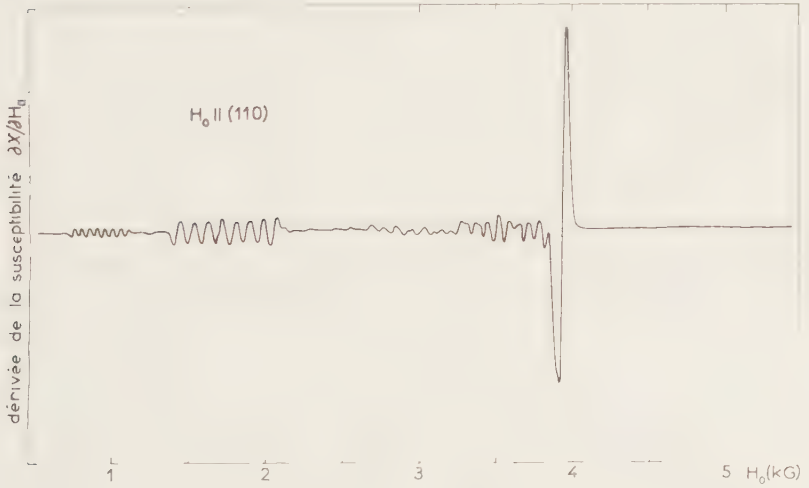


Figure 7.5. Spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O à 4°K.
Le champ externe est parallèle à un axe cristallin binaire.

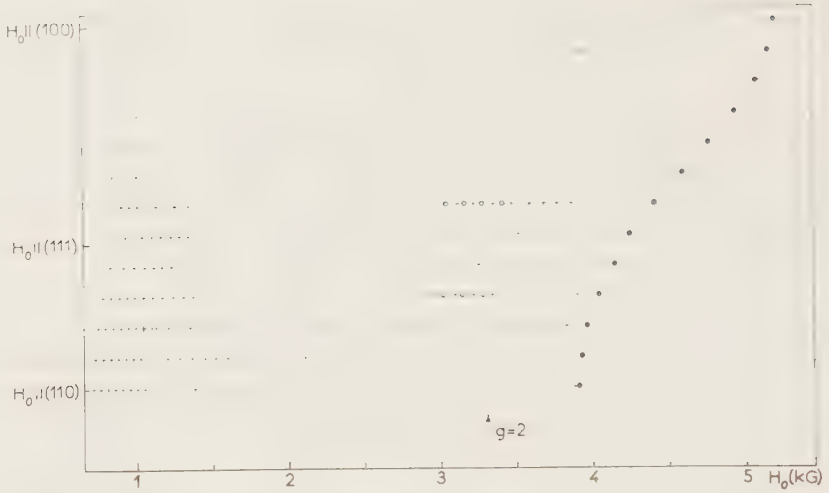


Figure 7.7. Variation angulaire du spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O. La composante intense est représentée par des croix entourées d'un cercle. Les quadruplets correspondent aux cercles. Ils n'ont été tracés que lorsqu'ils étaient facilement séparés.

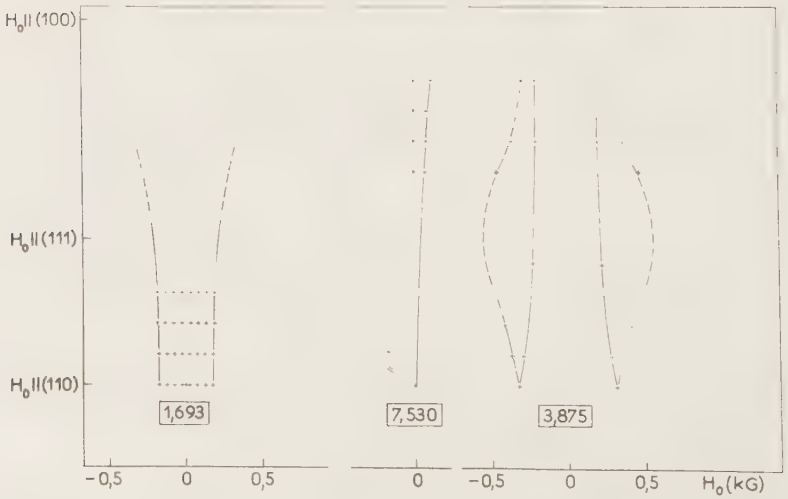


Figure 7.8. Variation de l'amplitude de la structure hyperfine des différentes composantes. Pour la dénomination encadrée, cf. figure 7.10.

Enfin pour H_0 // (110), on a trois signaux, $g_{1\,(110)}$, $g_{2\,(110)}$ et $g'_{(110)}$. Ce dernier correspond à un axe à 45° de l'axe quaternaire qui est un axe de l'ellipsoïde.

$$(g'_{(110)})^2 = \frac{1}{2}\,(g'_{(100)})^2 + \frac{1}{2}\,(g_{3\,(100)})^2 \text{ et } g'_{(110)} = 4{,}329$$

Ceci nous permet de tracer le tableau suivant

TABLEAU 7.1

- Les valeurs correspondant aux axes de l'ellipsoïde sont encadrées.

Direction de H_0	Valeurs de g		
H_0 // (100)	[1,274]		5,988
H_0 // (111)	3,248 ; 6,191		
H_0 // (110)	[3,875]	4,329	[7,530]

Nous n'arrivons pas à expliquer les valeurs à faible champ pour H_0 // (111) et H_0 // (110). De plus même pour $g'_{(100)}$, nous sommes obligés d'admettre une erreur importante de mesure.

2e solution :

$$g_{1\,(110)} = 7{,}530$$

$$g_{2\,(110)} = 1{,}695$$

$$g_{3\,(100)} = 1{,}274$$

Pour H_0 // (100) on observe un maximum d'absorption à $g_{3\,(100)} = 1{,}274$ et à $g'_{(100)} = 5{,}458$

Pour $H_0 // (111)$, on observera un maximum à $g'_{(111)} = 1,566$ et à $g'_{(111)} = 6,191$.

Enfin pour $H_0 // (110)$, on observe un maximum à

$g_{(110)} = 7,530$; $g_{(110)} = 1,695$ et à

$g'_{(110)} = 3,963$

ce qui donne le tableau 7.2.

TABLEAU 7.2

- valeurs de g calculées à partir de g_1, g_2, g_3
- valeurs expérimentales (centre de gravité des multiplets hyperfins) entre parenthèses.

Direction de H_0	Valeurs de g		
$H_0 // (100)$	**1,274**	5,438 (5,296)	
$H_0 // (111)$	1,566 (1,567)	6,191 (6,164)	
$H_0 // (110)$	**1,695**	3,963 (3,875)	**7,530**

Pour cette solution l'accord est bien meilleur ; il est donc très facile d'établir une correspondance entre les valeurs expérimentales et calculées. Les écarts sont d'autant plus importants que le spectre hyperfin est étendu : ceci indique les limitations dues à l'hypothèse de départ.

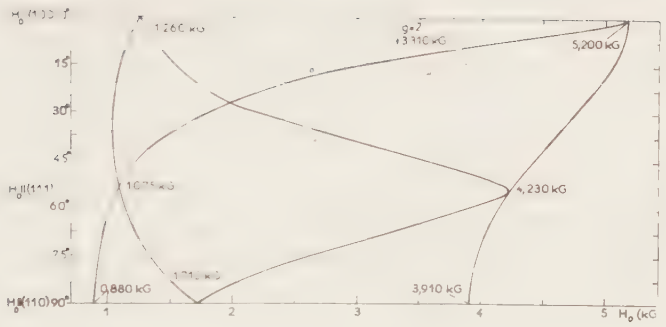


Figure 7.9. Variation angulaire du spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O. On ne considère que la position du centre de gravité des octuplets.

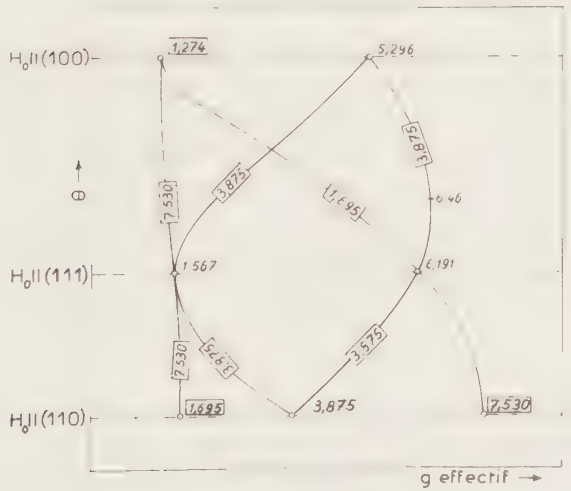


Figure 7.10. Variation angulaire du spectre de résonance paramagnétique de Cu_2O, correspondant à la deuxième solution. La valeur de g portée dans les cadres rectangulaires sur les courbes, correspond à H_0 parallèle à l'axe binaire qui est perpendiculaire aux axes binaire et quaternaire correspondant aux valeurs de g des extrémités de ces courbes.

Sur la figure 7.10 nous avons porté les valeurs de g en fonction de la direction de H_0 par rapport aux axes cristallins, en tournant autour d'un axe binaire. La valeur de g portée sur les courbes correspond à l'axe perpendiculaire aux axes (110) et (100) correspondant aux valeurs de g des extrémités de ces courbes.

Sur les figures 7.11 a, b, c et d, on porte l'intersection de l'ellipsoïde des g avec le plan normal aux axes pour lesquels g = 1,695 ; 3,963 et 7,530. Il faut remarquer que, pour le plan perpendiculaire à un axe où g = 3,963, les axes de l'ellipse ne correspondent pas à 3,963 et 5,438.

La variation angulaire de la structure hyperfine (étendue de l'octuplet en Gauss) pour les quatre courbes individuelles est portée sur la figure 7.8 : l'étendue totale des composantes est portée en Gauss (nous n'avons pas toujours pu suivre toutes les composantes entre les axes (111) et (100)).

L'intensité relative des spectres est bien corrélée avec la photomémorisabilité des échantillons[17]*. Si l'intensité du spectre ⑤ d'un échantillon photomémorisable est 1, elle est de 0,1 - 0,15 pour un échantillon non photomémorisable (recuit). Par contre, aucune différence, aux erreurs d'expériences près, ne peut être mise en évidence entre des échantillons photomémorisables "mémorisés" et "non mémorisés". Il est vrai que l'erreur de mesure peut être estimée à ± 20 % au moins : l'échantillon subissant un certain nombre de manipulations, ne se trouve jamais exactement dans la même position dans la cavité.

La concentration absolue en spins est mesurée pour un échantillon photomémorisable (n° 9 traité)[18], par comparaison avec un cristal de SO_4Cu, 5 H_2O. Comme la concentration en centres dépend du nombre de spins par centre, elle dépend de l'interprétation : nous la donnerons à la fin de la discussion.

Nous remercions Messieurs J.P. ZIELINGER, C. NOGUET et M. TAPIERO pour avoir traité les échantillons suivant leurs méthodes standards.

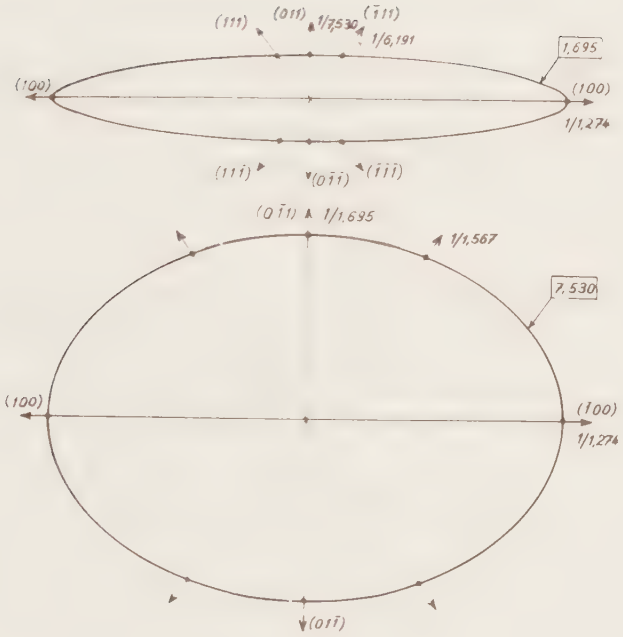


Figure 7.11. c. Ellipse correspondant à la variation angulaire de la composante [1,695].

Figure 7.11. d. Ellipse correspondant à la variation angulaire de la composante [7,530].

7.2.2. Spectres r.p.e. avec excitation optique.

L'intensité des spectres ①, ②, ③ ne change pas de manière mesurable sous excitation optique pendant la r.p.e., que l'on opère à 4,2° K, 77° K ou à la température ambiante. Ces spectres ne sont pas corrélés aux propriétés de photomémoire .

Les spectres ④ et ⑤ ne varient pas de manière mesurable pendant l'excitation optique (ils sont par contre corrélés aux propriétés de photomémoire . En particulier le spectre le plus intense ⑤ est très intense quand l'échantillon a subi un traitement qui le rend photomémorisable (cf paragraphe 7.2.1.).

Pour vérifier directement si aucun spectre r.p.e. n'apparaît par excitation optique dans les échantillons photomémorisables, une expérience fut tentée par Monsieur le Professeur H.C. WOLF et Monsieur SCHMITTBERGER* sur les échantillons dont nous avons présenté les spectres sans excitation optique (échantillon n° 9 de la thèse de C. SCHWAB). Cette expérience est faite en bande 8 mm (g = 2 pour 12,6 kG). Pour éliminer tous les spectres correspondant à des états fondamentaux, on réalise le montage suivant : au lieu de moduler H_0 à la fréquence de détection, on module la lumière. On doit moduler à basse fréquence, de manière à observer des états excités dont le temps de relaxation est supérieur à 10^{-3} s. Pour observer un signal, on doit opérer à 1,4° K. A cette température apparaît un spectre avec trois composantes ⓐ , ⓑ et ⓒ dont deux (à g_a = 3,35 et g_b = 2,13) ont une largeur de 2 kG et la troisième (à g_c = 2,35) plus faible, est plus étroite.

Lorsqu'on éclaire avec une lampe XBO 500 W en lumière globale, on estime que l'échantillon intercepte 10^{17} photons sec^{-1}. Ceci correspond à une durée de vie des états excités de l'ordre de 10^{-3} s. La largeur des raies, par contre, équivaut à un temps de relaxation spin-réseau très court. Dans ce cas, le signal

Nous remercions Monsieur le Professeur WOLF pour nous avoir communiqué les résultats de ces expériences avant publication. Ces résultats n'ayant pas encore été interprétés, nous avons simplement appelé les trois spectres nouveaux ⓐ, ⓑ et ⓒ dans la suite.

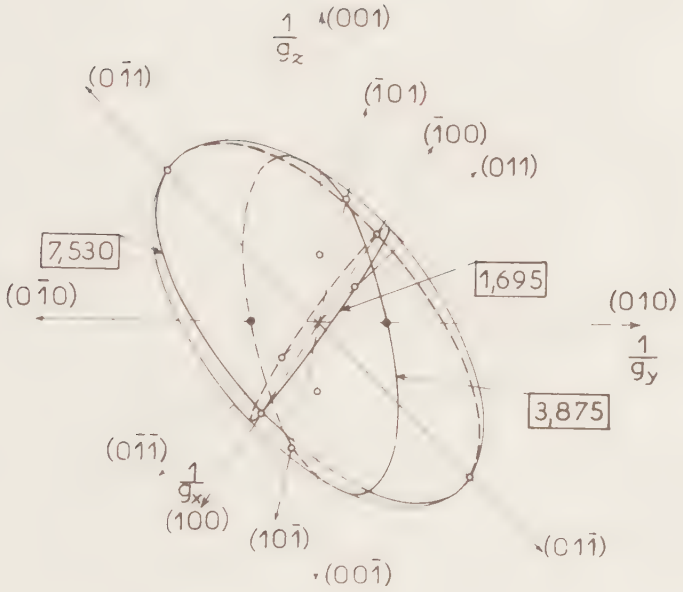


Figure 7.11.a. Ellipsoïde des inverses des facteurs de LANDE pour la deuxième solution.

Pour la dénomination des ellipses, on a reporté dans les rectangles les valeurs expérimentales correspondant à l'axe normal au plan de ces ellipses.

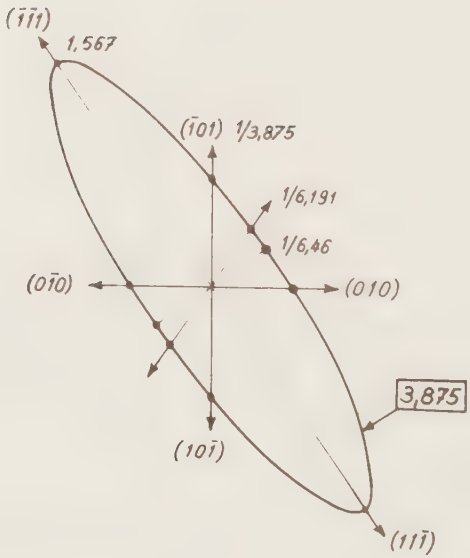


Figure 7.11. b. Ellipse correspondant à la variation angulaire de la composante [3,875].

correspond environ à 10^{14} spins. Si l'on interpose des filtres (verres GG) passe-bas :

. pour $\lambda \geqslant 5300$ Å, on a les spectres ⓐ, ⓑ, ⓒ correspondant à g_a, g_b et g_c,

. vers $\lambda \geqslant 5500$ Å, les spectres a et b sont très affaiblis,

. pour $\lambda \geqslant 5900$ Å, ⓐ et ⓑ ont disparu.

Il reste toujours la raie ⓒ très faible. Son intensité augmente avec l'intensité de l'irradiation infra-rouge.

7.3. INTERPRETATION.

Nous passerons rapidement sur les spectres non corrélés avec la photomémoire, et nous discuterons plus longuement les spectres ④, ⑤ et ⓐ, ⓑ et ⓒ.

Une remarque s'impose : la plupart de ces spectres sont observés à des températures très basses ; nous ne sommes par conséquent jamais dans les conditions pour lesquelles on observe la photomémoire, ni dans les conditions dans lesquelles on l'induit.

7.3.1. Spectre ①, ② et ③.

Nous avons déjà ébauché une discussion dans la description de ces spectres.

Seul le spectre ① est intense. Son attribution à la phase séparée ne fait, à notre avis, pas de doute. L'analogie stricte, aussi bien la morphologie que la dépendance en température, montre qu'il s'agit bien du spectre de CuO. Malheureusement, nous ne pouvons pas savoir s'il s'agit de CuO en surface (sauf pour des échantillons non décapés de manière intentionnelle) ou de CuO réparti dans le volume.

Dans un échantillon particulier, fabriqué en zone solvante fondue, ce signal est très important bien que l'échantillon soit découpé et poli sur toutes les faces.

Nous n'avons jamais vu des raies plus étroites dans des échantillons trempés à partir de T = 500° C. Ceci montre que cette phase séparée se trouve toujours sous forme de grains de dimensions très supérieures à la maille de CuO. De plus aucun des spectres 2, 3, 4, 5 ne peut être attribué à des Cu^{++} isolés sur les sites de cuivre. On retrouve la situation de CuCl.

Les spectres ② et ③ sont trop faibles pour que leur variation puisse être étudiée en fonction des paramètres expérimentaux. Signalons toutefois que ces spectres sont observables au-dessus de 4,2° K. Ceci serait en faveur des interprétations proposées : électrons quasi-métalliques pour le spectre ② et états spectroscopiques S pour le spectre ③.

On sait que dans Cu_2O, un excès de Cu provoque la précipitation d'une phase séparée de cuivre métallique (phénomène analogue à celui observé dans les halogènures cuivreux) : ceci n'a jamais permis la fabrication de Cu_2O de type n par addition d'un excès cationique.

On sait également, par analyse spectrochimique, que l'argent est une impureté présente dans le type d'échantillons étudiés. Pour l'échantillon dont le spectre est présenté sur les figures illustrant ce chapitre, la concentration mesurée par analyse spectrographique est de 10 ppm (N° 9 de la thèse de C. SCHWAB)[19]. Cet échantillon était pourtant l'un des plus purs !

L'intensité du spectre ② est toutefois trop faible par rapport à la concentration en Ag, pour qu'une corrélation éventuelle ait un sens.

7.3.2. Spectres ④ et ⑤.

Si l'on se reporte aux chapitres concernant Cu^{++} (paragraphe 3.3.1.1.) S^- ou un trou p (paragraphe 3.4.) dans les environnements octaédriques et tétraédriques, on peut conclure que les spectres ④ et ⑤, et ⓐ ne peuvent pas être expliqués par ces

solutions. Par contre ⓑ et ⓒ peuvent correspondre à Cu^{++} dans un entourage octaédrique et ⓔ à un trou p dans un champ cubique avec une forte distorsion. Des lacunes avec des électrons, analogues aux centres F, ou des trous, antimorphes des centres F, ne seraient guère compatibles qu'avec ⓒ.

Nous séparerons donc les groupes ④, ⑤, ⓐ et ⓑ, ⓒ.

7.3.2.1. Groupe ④, ⑤, ⓐ.

Les très grandes valeurs des g isotropes pour les spectres ④ et ⓐ, et la grande anisotropie pour le spectre ⑤, indiquent à priori qu'il s'agit d'états comprenant plusieurs électrons (ou trous) de valence, soit $S > \frac{1}{2}$. De plus, une très grande anisotropie montre l'existence d'un entourage dont la symétrie est plus faible que la symétrie cubique (octaédrique ou tétraédrique). L'explication que nous donnons, tente en plus de relier les spectres ④, ⑤ et ⓐ, ⓑ, ⓒ de manière cohérente avec les conditions d'observation .

Le spectre ⑤ correspond à un état fondamental d'une série de doublets de KRAMERS issus de la séparation d'un niveau $J > \frac{1}{2}$ par un champ axial très intense. Il doit correspondre à un centre intrinsèque (lacunes ou excès de Cu et de O), ou à une impureté d'un groupe de transition dont la concentration peut être de l'ordre de 10 - 20 ppm au plus (en raison des données de l'analyse spectrale), ou à une combinaison des deux.

7.3.2.1.1. "Modèles intrinsèques".

Ces modèles, "plus satisfaisants pour l'esprit" (communication privée du groupe des mesures électriques) nécessitent des ions moléculaires constitués de défauts ponctuels associés. En nous limitant aux hypothèses les plus vraisemblables, nous pouvons nous attendre à des associations entre

- des trous d (configuration $3d^9$ de Cu^{++})
- des trous p (sur O^- ou O_2^-)
- des électrons s (dans une lacune anionique ou dans la configuration 4 s de Cu°).

L'ensemble des moléculions doit avoir la place de se loger : ceci est certainement réalisé dans Cu_2O qui est riche en sites vides. Le moléculion doit également être en équilibre électrique au moins approximatif par rapport à l'entourage proche, les centres responsables recherchés étant stables à température ambiante dans les échantillons de Cu_2O les plus conducteurs.

Le calcul rigoureux des niveaux électroniques de tels ions moléculaires n'est pas simple dans le cas général. Une analyse peut néanmoins être faite en supposant une très grande énergie d'échange. On trouvera les niveaux d'énergie par "un couplage jj" entre les électrons de valence des différents ions et en tenant compte des principes d'exclusion de PAULI. Ici les nombres quantiques principaux ne sont pas forcément les mêmes et on peut avoir des couples d'électrons pour lesquels l et s sont identiques.

Néanmoins, dans ce dernier cas, le modèle n'est pas toujours valable, et l'on doit remplir les niveaux électroniques (Σ, π, Δ...) d'une molécule pour connaître le niveau le plus bas contenant des électrons célibataires[20][21][22][23].

Nous nous plaçons dans l'hypothèse dans laquelle le "couplage jj" fort est valable : cela fut vérifié dans des cas aussi différents que des paires de métaux de transitions différents dans des semi-conducteurs II-VI ou IV[24], et des moléculions (VII-VII)$^-$ [25] et (VI-VI)$^-$ [26][27][28] dans les halogénures alcalins. Cette méthode ne correspond sans doute pas aux niveaux réels ; mais elle indiquera les valeurs maximales de g que l'on pourra avoir pour un ion moléculaire donné. On admet ici que le moment orbital fictif est égal au moment orbital réel, donc $\tilde{J}$ fictif = J réel. Les niveaux seront en fait également donnés par un couplage L.S, et seront plus simples à classer. En effet l'état fondamental du défaut correspond à un état de HUND (hypothèse vraisemblable, puisqu'elle est vérifiée dans les autres matrices) ; pour N électrons constituant le défaut complexe, S prend la valeur maximale $S = \frac{N}{2}$ et L a la valeur maximale compatible avec cette valeur de S. La valeur de J = L + S correspondant au niveau fondamental dépend des niveaux électroniques des élec-

trons individuels (on sait par exemple que les g de O^-, O_2^- et Cl_2^- correspondent tous à un trou p, avec $S = \frac{1}{2}$, mais à des J différents).

Le spectre expérimental sera comparé à celui qui serait obtenu pour un niveau J, dont la dégénérescence est levée par un fort champ axial en une série de doublets de KRAMERS

$$J_z = \pm |\vec{J}|, \; J_z = \pm |\vec{J} - 1| \; \ldots, \; J_z = \pm 1 \text{ ou } J_z = 0$$

suivant que $|\vec{J}|$ est demi-entier ou entier.

Ceci correspond à un spin fictif de $\frac{1}{2}$, mais à un spin réel plus élevé. Sans paramètre supplémentaire (obtenu par un spectre optique par exemple), nous ne pouvons pas choisir le doublet fondamental : nous sommes donc obligés de considérer les solutions pour lesquelles les valeurs extrêmes calculées de g peuvent atteindre les valeurs expérimentales.

Pour chaque valeur de $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, on aura le tableau des valeurs théoriques de $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$, pour $D \gg h\nu$.

Doublet	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$J_z = \pm J$	$2 J g_J$	0
$J_z = \pm (J - 1)$	$2(J - 1)\, g_J$	0
$J_z = \pm \frac{1}{2}$	g_J	$(J + \frac{1}{2})\, g_J$
ou $J_z = 0$	Etat non magnétique	

Lorsque le terme en E est différent de zéro ($\lambda = \frac{E}{D} \neq 0$), les valeurs théoriques sont modifiées dans certains cas, et $g_x \neq g_y \neq g_{\perp}$ et $g_z < g_{\parallel}$. Il en est de même si D devient comparable à $h\nu$. Dans ce cas, la valeur $g_{\perp}$ est augmentée pour $\frac{E}{D} \neq 0$, et la valeur de $g_{\parallel}$ est diminuée déjà pour E = 0.

Les valeurs extrêmes que nous pouvons observer pour un état $|\vec{J}>$ correspondent donc à $g = 0$ et $g = 2\,Jg_J$. Comme $g_1 = 7{,}530$, la première condition s'écrira $2\,Jg_J \geqslant 7{,}530$. La deuxième condition exige que 3 Cu^{++} au maximum interviennent : c'est le maximum de quadruplets hyperfins que l'on puisse observer. La troisième condition rejoint la précédente : il nous semble déraisonnable de considérer des centres correspondant à des ensembles trop grands. Nous discuterons à nouveau ce point après avoir examiné les possibilités les plus simples.

Exemples :

Ⓐ paires d^9 - d^9, d^9 - p^1 ou d^9 - p^5

Les trois paires doivent donner les mêmes états de HUND (L = 3, S = 1) en raison des principes d'exclusion de Pauli.

On aura J = 4, 3, 2.

Ce n'est que pour J = 4 que $2\,Jg_J$ sera supérieur à 7,5. En effet :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{5}{4}$$

et : $2\,Jg_J = 8.\frac{5}{4} = 10$

On aura les $g_{||}$ et $g_{\perp}$ des doublets :

NIVEAU	$g_{||}$	$g_{\perp}$
± 4	10	0
± 3	7,5	0
± 2	5	0
± 1	2,5	0
0	non magnétique	

Seul convient le doublet $J_z = \pm 4$; $J_z = 3$ semble à éliminer.

Ⓔ paires $d^9\ s^1$ (S = 1, L = 2) J = 3, 2, 1.

Seul J = 3 contient un doublet qui satisfait la condition.

En effet : $g_J = \frac{4}{3}$; $2Jg_J = 6.\frac{4}{3} = 8$ et le seul doublet sera $J_z = \pm 3$ avec $g_{\parallel} = 8$, $g_{\perp} = 0$.

Les états possibles pour les paires $p^5 - s^1$ ou $p^1 - s^1$ ne contiennent aucun doublet pour lequel $2Jg_J \geqslant 7{,}530$. Les modèles Ⓐ et Ⓑ n'expliquent pas non plus que $g_{\perp}$ soit différent de 0. En effet, même si $E \neq 0$, $g = 0$ quelque soit J_z.

Ⓒ triplets $\begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} \\ l = 2 \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} \\ l = 1 \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} \\ l = 1 \end{pmatrix}$; S = $\frac{3}{2}$ L = 4 ;

J = $\frac{11}{2}$, $\frac{9}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$

Seuls les doublets $J_z = \pm \frac{11}{2}$, $\pm \frac{9}{2}$, $\pm \frac{7}{2}$ et $\pm \frac{1}{2}$ issus de l'état $|\vec{J}| = \frac{11}{2}$, et les doublets $J_z = \pm \frac{9}{2}$ et $J_z = \pm \frac{7}{2}$, issus de l'état $|\vec{J}| = \frac{9}{2}$ conviendraient :

Etats	g_J	Doublet (J_z)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$\lvert\vec{J}\rvert = \frac{11}{2}$	$\frac{14}{11}$	$\pm \frac{11}{2}$	14	0
		$\pm \frac{9}{2}$	$\frac{126}{11}$	0
		$\pm \frac{7}{2}$	$\frac{98}{11}$	0
		$\pm \frac{1}{2}$	$\frac{14}{11}$ ($\simeq 1{,}272$)	$\frac{6.14}{11}$ ($\simeq 7{,}63$)
$\lvert\vec{J}\rvert = \frac{9}{2}$	$\frac{116}{99}$	$\pm \frac{9}{2}$	$\frac{116}{11}$	0
		$\pm \frac{7}{2}$	$\frac{812}{99}$	0

Ⓓ triplets $\begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} \\ l = 2 & & l = 1 & & l = 0 \end{pmatrix}$; $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$;

$J = \frac{9}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$

Seuls les doublets $J_z = \frac{9}{2}$ et $\frac{7}{2}$ issus de l'état $J = \frac{9}{2}$, et le doublet $J_z = \pm \frac{7}{2}$ issu de l'état $J = \frac{7}{2}$ conviennent

Etats	g_J	J_z	$g_{\|\|}$	$g_\perp$
$\|\vec{J}\| = \frac{9}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\pm \frac{9}{2}$	12	0
		$\pm \frac{7}{2}$	$\frac{28}{3}$	0
$\|\vec{J}\| = \frac{7}{2}$	$\frac{26}{21}$	$\pm \frac{7}{2}$	$\frac{26}{3}$	0

Ⓔ triplets $\begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} \\ l = 2 & & l = 0 & & l = 0 \end{pmatrix}$ ou $\begin{pmatrix} s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} & ; & s = \frac{1}{2} \\ l = 1 & & l = 1 & & l = 0 \end{pmatrix}$

$S = \frac{3}{2}$, $L = 2$; $J = \frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$

Seul le doublet $J_z = \pm \frac{7}{2}$ issu de l'état $J = \frac{7}{2}$ convient, avec $g_J = \frac{10}{7}$, $g_{\|\|} = 10$ et $g_\perp = 0$.

Pour tous les triplets Ⓓ et Ⓔ, si $E \neq 0$, $g_\perp$ est différent de 0. Ceci épuise les possibilités des associations des trois atomes. Faut-il aller plus loin ? Nous avons exclu ces possibilités :

- avec les "moléculions" à 4 ions, on a à nouveau $g_\perp = 0$ même pour $E \neq 0$.

- avec 5 ions, on a un état fondamental $S_{5/2}$ et $g_J = 2$, ce qui, on le verra immédiatement est également une solution du problème.

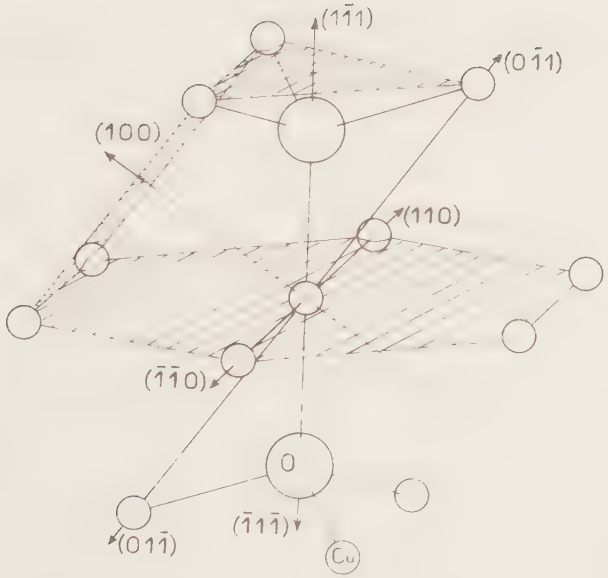


Figure 7.12. Entourage d'un site de Cu dans Cu_2O
(ou d'une impureté se substituant à Cu).

Cependant il ne nous semble pas raisonnable d'envisager des combinaisons aussi compliquées dans un cristal partiellement covalent, surtout quand il s'agit d'associations qui ne correspondent pas à un équilibre électrique local. Déjà les triplets nous semblent hautement improbables, si l'on sait qu'ils correspondent à $(Cu_3)^{6+}$, $(Cu_2O)^{3+}$ ou $(CuO_2)^{+}$. Quant à envisager des états fondamentaux sous forme de $(Cu^{++}\ Cu^{\circ}\ O^{-})^{+}$....

La seule association qui nous semble avoir une chance de stabilité serait un ensemble du type $(O_2^{-}\ Cu^{++}\ O_2^{-})^{\circ}$, qui serait du type Ⓓ et aurait un axe proche de (111), correspondant à $g_{||}$. Ceci ne concorde pas avec l'axe correspondant à g_1.

7.3.2.1.2. Modèles "extrinsèques".

Avec des impuretés on peut considérer deux types de centres : associés à des ions intrinsèques ou non.

Pour les ions associés, nous pouvons recommencer une discussion analogue à la précédente avec des impuretés du type I_B et VI. La présence des éléments du groupe VI n'a pas pu être vérifiée par analyse spectrographique. L'argent, par contre, existe en quantité variable dans Cu_2O. Une association possible, toujours du type D, serait $(Cu^{++}\ Ag^{\circ}\ O^{-})^{+}$ ou $(Cu^{++}\ Ag^{\circ}\ O_2^{-})^{+}$. D'autres associations, $(Cu^{\circ}\ Ag^{++}\ O_2^{-})^{+}$ etc..., ont certainement moins de chance d'exister en tant qu'états fondamentaux. L'axe de tels centres peut être proche de (110), axe liant deux Cu^{+} proches voisins dans le cristal, ou (100), axe bissecteur de l'angle entre les deux directions $Cu^{+} - O^{--}$ dans $Cu^{+} - O^{--} - Cu^{+}$. Ceci correspond mieux à la symétrie de l'ellipsoïde des g.

Ce modèle doit être associé à un spectre hyperfin correspondant à $I_{Ag} = \frac{1}{2}$ et $I_{Cu} = \frac{3}{2}$. Suivant la répartition des densités électroniques on devrait avoir

$$(2 \cdot \tfrac{3}{2} + 1 = 4) \text{ groupes de } (\tfrac{2 \cdot 1}{2} + 1 = 2) \text{ raies}$$

ou deux groupes de quatre raies.

Les autres centres d'impuretés que nous avons considérés, correspondent à des ions de métaux de transition. Seules deux possibilités sont à envisager dans notre cas, en raison des concentrations que l'on peut s'attendre à trouver : Fe^{3+} et, à un degré moindre, Co^{2+}.

Fe^{3+} dans un fort champ axial, a été étudié au chapitre 3 (paragraphe 3.3.2.). Si l'on admet que Fe^{3+} constitue un défaut non associé nous n'arrivons à placer nos points expérimentaux sur les courbes théoriques des g_x g_y g_z en fonction de $\lambda = E/D$, que de manière trop approximative. Il faut donc admettre que Fe^{3+} est associé avec un ion (par exemple dans $Fe^{3+} - Cu^{+}$) sur lequel la densité des électrons célibataires n'est pas nulle. En conséquence on devrait observer un spectre hyperfin : ceci est toujours le cas. Dans le cas où un ion cobalt est le voisin, on devrait voir un octuplet ; dans le cas d'un cuivre voisin, on aura un quadruplet hyperfin.

Les deux hypothèses peuvent à priori être considérées comme vraisemblables. Si les $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ correspondant à ces centres isolés (trous d sur le cobalt ou le cuivre dans un champ axial) sont petits, la combinaison avec les $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ de Fe^{3+} conduit essentiellement à une diminution de $g_{\parallel}$. L'association entre deux ions métalliques devrait à nouveau avoir un axe proche des axes $Cu^{+} - Cu^{+}$, soit (110). Si l'on se réfère aux paires observées dans les semi-conducteurs (dans le silicium et les composés II-VI surtout) elles correspondent en général à l'association de deux ions dont les charges sont telles que le déséquilibre électrique n'est pas trop important. Dans notre cas nous devons nous limiter à $Fe^{+++} - Cu^{+}$, paire qui a été étudiée dans les composés II-VI. Des associations comme $Fe^{+++} - Co^{+}$ n'ont jamais été observées à notre connaissance. L'étendue du spectre hyperfin des octuplets est trop grande pour une telle solution : la densité de spin serait plus grande pour le cobalt que pour le fer.

Co^{2+} correspond également à une solution possible du problème. En particulier, dans le cas extrême où J est un bon nombre quantique, les valeurs extrêmes des g correspondent exactement à celles d'un triplet du type Ⓓ, avec un niveau $J_z = \pm \frac{7}{2}$ ou $\pm \frac{9}{2}$.

Expérimentalement, dans les composés de Co divalent, g n'atteint jamais ces valeurs pour $g_{||}$. En introduisant un champ cubique octaédrique, superposé au champ axial, on a une courbe assez bien décrite (autour de la symétrie cubique) (cf Chapitre 3.3.4.) par $2\,g_{\perp} + g_{||} = 13$ et $2\,g_{\perp} + g_{||} < 13$ pour des spectres très anisotropes.

Les points expérimentaux se plaçant à l'intérieur de la courbe théorique de la figure (3.11), nous sommes encore obligés d'admettre une forte covalence. Ceci n'est pas étonnant, à priori, dans Cu_2O. Ce degré de covalence correspond assez bien à la réduction de l'étendue de la structure hyperfine du cobalt. Par rapport au sulfate double d'ammonium et de cobalt, et au sulfate double de potassium et de cobalt[29], cette étendue est diminuée de $\frac{350\ G}{560\ G} = 0{,}625$. Ce coefficient de réduction orbitale correspond au g de la bande de valence déduit des spectres ZEEMAN excitoniques[30]. Il est cependant un peu en contradiction avec le taux de réduction du spectre hyperfin de Mn^{++}.

Si l'on admet que l'équilibre local est réalisé, Co^{2+} se trouvera à côté d'une lacune de Cu^{+} : ceci est suffisant pour créer une distorsion de la symétrie du site de Cu^{+}, et le champ axial sera dirigé suivant un axe proche d'un axe (110) du réseau cristallin.

Cependant, on verra au chapitre 9.1. que l'oxygène interstitiel explique plus facilement les mêmes résultats.

Pour le spectre de Fe^{3+}, nous n'avons pas pu suivre les raies jusqu'aux conditions correspondant à g_1 et g_2 ; ceci ne nous permet pas de définir D. De plus, comme la densité de spin n'est pas négligeable sur le Cu^{+} voisin, ainsi que le montre le quadruplet hyperfin dû au noyau de cuivre ($I = \frac{3}{2}$), la correction sur $g_{||} = g_1$ n'est pas négligeable, ce qui introduirait automatiquement une grande erreur sur D. Comme pour Co^{2+} des mesures optiques semblent indispensables pour définir D sans ambiguïté.

7.3.3. Spectres ⓐ, ⓑ, et ⓒ.

Les états excités qui ont été observés par WOLF et coll. seront des états excités des centres correspondant aux spectres observés sans excitation optique, ou à des centres ne présentant pas de résonance à l'état fondamental.

Lors d'une excitation optique, on crée de tels centres en changeant la valence des ions présents ou sur un ion donné, en réalisant une transition électronique sur cet ion. La valence des ions peut être modifiée par la capture des porteurs créés par une excitation bande à bande. Elle peut être aussi réalisée dans des cas bien précis par des transferts de charges.

Pour que des niveaux excités d'impuretés soient atteints par une excitation bande à bande, il faut qu'ils soient situés dans la bande interdite. Pour cette raison, nous ne considérons pas les changements de valence de l'oxygène dans la cuprite. Avant de discuter les spectres ⓐ, ⓑ, ⓒ, nous essaierons tout d'abord d'évaluer grossièrement les énergies de transitions électroniques sur les ions considérés précédemment, Fe, Co et Cu.

Sur les ions de transition, de configuration 3 d^n, les transitions ont lieu entre les niveaux séparés par un champ cubique. La séparation en sous-niveaux par des distorsions ne change pas l'ordre de grandeur des énergies de transitions.

Pour Cu_2O il est difficile d'évaluer la valeur des séparations (correspondant au paramètre Dq), aucun spectre d'impureté n'ayant jamais été attribué à un ion de transition dans une structure de ce type. On peut obtenir une valeur approximative d'une telle séparation en considérant (hypothèse grossière !) l'écart entre les bandes Γ'_{25} (Γ_5) et Γ'_{15} (Γ_3) au centre de la zone de BRILLOUIN[30], soit environ :

$$10\ Dq \neq 1\ eV \neq 8000\ cm^{-1}$$

La coordinance faible se traduisant par un Dq relativement faible (environ les $\frac{2}{3}$ de la valeur obtenue, 1260 cm^{-1}, pour l'ion Cu^{++} hydraté).

Par extrapolation, on devrait trouver[31] :

$$10\ Dq\ (Fe^{2+}) \simeq \frac{8000}{1260} \cdot 1040 \simeq 6600\ cm^{-1}$$

et $$10\ Dq\ (Co^{2+}) \simeq \frac{8000}{1260} \cdot 790 \simeq 5000\ cm^{-1}$$

Correspondant aux transitions entre les multiplets les plus bas, dans un champ à prédominance octaédrique (O ou O_h) :

$$^5T_2(\Gamma_5) \rightarrow {}^2E(\Gamma_3) \text{ pour } Fe^{++}$$

$$^2E(\Gamma_3) \rightarrow {}^2T_2(\Gamma_5) \text{ pour } Cu^{++}$$

et $$^4T_1(\Gamma_4) \rightarrow {}^4T_2(\Gamma_5) \text{ pour } Co^{2+}$$

(Nous avons donné les deux notations : de MULLIKEN et de BETHE).

Pour Fe^{3+}, les bandes observées pour l'ion hydraté[32] correspondent aux transitions entre un état fondamental $^6A_1(\Gamma_1)$ et les quadruplets $^4T_1(\Gamma_4)$ à 12600 cm^{-1}, $^4T_2(\Gamma_5)$ à 18500 cm^{-1}, $^4A_1(\Gamma_1)$ à 24300 cm^{-1} et $^4E(\Gamma_3)$ à 24600 cm^{-1}.
Si nous admettons que Dq est plus petit dans Cu_2O, les transitions se rapprocheront de la transition atomique $^6S \rightarrow {}^4G$ non perturbée par l'effet STARK du champ cristallin, correspondant aux énergies observées pour

$$^6A_1(\Gamma_1) \rightarrow {}^4A_1(\Gamma_1) \quad \text{et} \quad {}^6A_1(\Gamma_1) \rightarrow {}^4E(\Gamma_3).$$

On peut s'attendre à trouver la transition $^6A_1(\Gamma_1) \rightarrow {}^4T_1(\Gamma_4)$ vers 16000 - 17000 cm^{-1}, les autres correspondant à des énergies supérieures aux transitions bande à bande dans Cu_2O.

D'autre part, en reprenant les expressions du chapitre 3.3.4., on peut essayer de trouver pour Co^{2+} l'ordre de grandeur des distorsions en ajustant le paramètre x pour :

$$g_{\parallel} = g_1 \quad \text{et} \quad g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_2 + g_3)$$

Cette approximation est justifiée, les corrections dues au champ orthorhombique étant du 2ème ordre[29].

En l'absence de résultats d'absorption optique correspondant à Co^{2+}, nous sommes obligés de fixer des valeurs pour α, α' et p.

En partant des paramètres pour des cristaux déjà étudiés[33], nous avons admis que p = ($\lesssim$) 0,8, en raison de la forte anisotropie, α = 1,2 et, par conséquent, $\alpha' = \frac{\alpha}{p}$ = 1,5. Ceci est une extrapolation prudente et contredit le faible facteur de réduction de 0,625. De fait le paramètre x dans l'expression des g est peu sensible à ces paramètres et nous verrons immédiatement que ces précautions sont superflues : en effet, la mauvaise approximation consiste à considérer la distorsion comme une petite perturbation !

Par essais et par erreurs, à partir de $g_{\perp}$ (on se trouve dans la partie où $g_{\parallel}$ est quasiment constant en fonction des paramètres), on obtient x = 0,42 qui conduit à $\Delta \neq 11{,}15\ \lambda$; avec $\lambda = 179\ cm^{-1}$[34], $\Delta = 2000\ cm^{-1}$ (ou $\delta = \frac{3}{2}\ \Delta = 3000\ cm^{-1}$) soit du même ordre de grandeur que les 10 Dq.

Dans ce cas $\Delta \gg \lambda$, on aurait donc un quadruplet et un doublet de KRAMERS très écartés ; ces transitions devraient être observables dans l'infra-rouge proche.

Il faut admettre que les niveaux fondamentaux de configuration $3\ d^n$ de ces impuretés sont proches des bandes de valence de Cu_2O, pour pouvoir admettre que l'on puisse observer les transitions ci-dessus.

Un autre type de transitions électroniques concerne les transferts de charge entre ions voisins. Ces transferts ont été peu étudiés. $Fe^{+++} - Cu^{+} \rightleftarrows Fe^{++} - Cu^{++}$ est un cas classique, correspondant à une large bande d'absorption vers 14000 cm^{-1} dans les semi-conducteurs II-VI ou $I\text{-}III\text{-}VI_2$[35]. Le transfert des charges entre Cu^{+} et Cu^{++} a été également étudié du point de vue chimique. Contrairement aux transitions optiques entre des niveaux issus de configuration d^n, les transferts de charge ont des facteurs f proches de 1.

Les spectres r.p.e. ⓐ et ⓑ pourraient correspondre au transfert d'un électron d'un ion cuivre vers un ion fer. Le seuil de ce processus correspond à la largeur de la bande interdite et également, à peu près, au transfert direct. Dans les deux cas on crée un trou sur un Cu^{+}. Le cuivre associé au fer, dans la paire, a sans doute un entourage octaédrique très déformé, g est supérieur à 2 quelle que soit cette déformation. En même temps Fe^{++} est créé. Son facteur de LANDE doit être compris entre 3 et 3,5 selon le degré de covalence et 2(g - 3) sera égal au facteur de réduction orbital : ici ce facteur sera proche de 0,7 et correspond bien aux valeurs déjà trouvées pour Cu_2O ; cette valeur indique qu'un effet JAHN-TELLER éventuel devrait être faible. En raison de la largeur des raies cette valeur est peu précise. Par ailleurs, remarquons que le rapport des intensités des spectres à g = 3,5 et g = 2,13 varie peu, et ces deux spectres semblent corrélés.

Le spectre ④ correspond à une valeur de g assez proche et pourrait être attribué également à Fe^{++} dans un entourage qui le stabilise avec cette charge. Néanmoins, si cette hypothèse est la bonne, il faut admettre un effet JAHN-TELLER dynamique important, un facteur de réduction de 0,3 ne pouvant pas être expliqué autrement. Nous ne voyons pas dans ce cas la raison du comportement différent des spectres ⓐ et ④.

Les raies ⓐ et les raies ⓑ sont très larges ($\sim$ 2KG) et ne sont observées qu'à T < 2° K. Leur largeur dépend peu de la puissance, mais peut provenir d'un temps de relaxation court. Aussi bien les états fondamentaux de Fe^{++} que de Cu^{++} sont des exemples classiques d'effet JAHN-TELLER dans des entourages octaédriques. Ceci expliquerait que g - 2 soit seulement égal à 0,13 pour Cu^{++}.

La valeur de g_C peut être expliquée aussi bien par Cu^{++} que Co^{+}, en l'absence d'une structure hyperfine. Un spectre isotrope de 2,35 pour Cu^{++} correspond à $\frac{4\lambda}{\Delta} \simeq 0,35$. Avec $\Delta = 10\ Dq = 8000\ cm^{-1}$

$$\lambda \sim \frac{0,35 \cdot 8000}{4} = 700\ cm^{-1}$$

correspondant à la valeur observée dans des composés relativement ioniques (ion hydraté). Dans un composé covalent comme Cu_2O, λ est plus faible (ELLIOTT[36] l'avait estimée à 550 cm^{-1}). En pratique $\bar{g}_{Cu^{++}} = 2,2$ dans la plupart des composés.

Pour une configuration d^8, comme Co^+, dans une symétrie à peu près cubique $g_{||} = g_{\perp} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta} = \bar{g}$.

L'écart g - 2 est donc doublé par rapport à Cu^{++} pour un même $\frac{\lambda}{\Delta}$. Pour des Δ comparables à Cu_2O, comme dans CaO : Co^+, g - 2 = 0,27. Etant donné l'imprécision sur une bande aussi large, l'hypothèse peut être considérée.

Le fait que cette bande puisse être excitée par une irradiation infra-rouge ne nous permet pas de décider entre les hypothèses, puisque nous savons qu'il existe des niveaux donneurs ou accepteurs dans la bande interdite. Les porteurs cédés par excitation peuvent toujours changer la valence du fer ou cobalt, par transfert direct, ou par excitation préalable entre les niveaux accepteurs ou donneurs et les bandes de valence et de conduction de Cu_2O. Il est possible également que ce spectre corresponde à un état excité $^4T_2$ de Co^{2+}. Mais afin d'avoir une durée de vie de 10^{-3} secondes, il faut que le facteur f de transition soit de l'ordre de 10^{-6}, ce qui n'est sûrement pas le cas pour des transitions à caractère partiellement dipolaire électrique.

7.4. CONCLUSION

Avant de considérer la corrélation des phénomènes observés avec les phénomènes de transport, une remarque s'impose : Cu_2O est particulièrement riche en spectres de résonance. Ceci montre que la métallurgie de ce matériau n'est pas encore parvenue à la qualité à laquelle on est maintenant habitué pour les semi-conducteurs, les halogénures alcalins ou même CuCl. Dans le but que nous poursuivons -à savoir l'explication des phénomènes de transport et le "dépistage" des signaux parasites d'une future expérience de résonance des excitons- nous nous sommes limités aux échantillons considérés comme les plus purs au laboratoire. Force est de constater que nous y avons trouvé toutes les impuretés qui accompagnent le cuivre, et plus généralement les composés d'éléments de transition (soit Fe, Co, Mn) souvent en quantités importantes : de l'ordre de 10^{-5} Fe, 10^{-5} Co et 10^{-7} à 10^{-6} Mn. Aussi longtemps que ce problème de métallurgie n'est pas résolu, celui de l'attribution des niveaux donneurs ou accepteurs dans Cu_2O ne l'est pas non plus. Comme on admet que les phénomènes correspondent typiquement à 10^{17} centres/cm^3, il ne sera pas possible de rejeter des centres dus à des impuretés.

L'étude de la corrélation des spectres avec les phénomènes de photomémoire montrent que les spectres ⑤ intenses sont obtenus pour des échantillons photomémorisables. Si l'échantillon est traité pour ne plus être photomémorisable, l'intensité du spectre ⑤ est divisée par 10 environ, et de manière reproductible ; la réduction porte sur les deux composantes du spectre attribuées avec un grand degré de vraisemblance à Fe^{+++} et surtout à Co^{2+}.

Aucun changement corrélé à la photomémorisation n'a pu être mis en évidence. Le phénomène porte sans doute sur une petite fraction des centres. Le phénomène ne peut pas être suivi de manière dynamique, aucun signal r.p.e. n'étant observé à température ambiante.

Les signaux observés sous excitation optique à très basse température, correspondent vraisemblablement à des transferts électroniques entre Cu et Fe, et à un changement de valence de Co^{2+}. Il serait intéressant de reprendre l'étude des spectres infrarouges à ce sujet, certaines des transitions correspondant bien aux bandes de plus faible énergie observées (vers 1,5 à 1,7 μ) ; les transitions d-d devraient se caractériser par des raies 0-phonon très fines à 4,2° K. Avec les concentrations mesurées, des intensités d'oscillateurs inférieures à 1 expliquent déjà les spectres observés par les différents auteurs[6].

La transition observée sous la raie quadrupolaire 1s de Cu_2O vers 6200 Å peut correspondre à un transfert Cu^{+} - Fe^{+++} ; en effet aucune explication par un spectre intrinsèque ne peut être donnée pour une bande aussi large et sans structure, à 4,2° K (figure 7.13).

Enfin, on peut se demander si les spectres r.p.e. ⓐ, ⓑ et ⓒ ne correspondent pas aux résonances des excitons ?

Aussi bien l'intensité de ces spectres que les facteurs de LANDE ne correspondent pas à ce que l'on doit trouver. Les signaux observés autour de g = 1,7 (valeur du facteur de LANDE pour la raie excitonique quadrupolaire de Cu_2O) dus à des impuretés sont fortement anisotropes et les signaux des états excités ont tous des g supérieurs à 2. Les g des raies excitoniques np dans Cu_2O doivent être inférieurs à 1[37].

Il n'en est pas de même des résonances de porteurs. En effet, les masses effectives obtenues précédemment correspondraient à des signaux équivalents à g ≃ 3,3 et g ≃ 2[37]. Une forte contribution des défauts sera donc à considérer dans ces résonances. Ces effets ne pourront que difficilement être séparés si on ne sature pas les défauts, ainsi que des essais préliminaires nous l'ont montrés récemment ; la double nature des spectres est peut-être la cause de la corrélation seulement approximative entre les intensités de ⓐ, ⓑ et ⓒ.

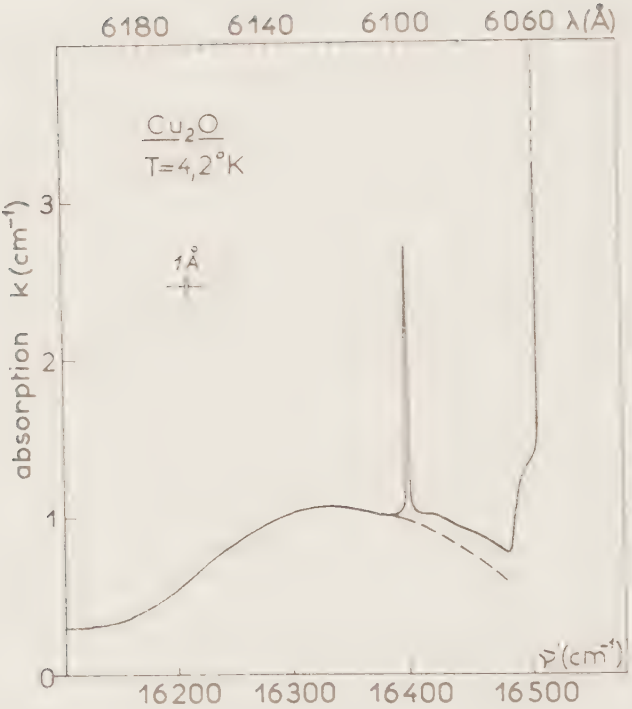


Figure 7.13. Coefficient d'absorption de Cu_2O près du bord d'absorption, qui correspond aux transitions bande à bande. On remarque, sous la raie excitonique quadrupolaire, une large bande d'absorption sans structure.

CHAPITRE 8

DEFAUTS PONCTUELS DANS LES COMPOSES CUIVREUX TERNAIRES

Nous décrirons dans ce chapitre la préparation, et les spectres de résonance obtenus dans les composés ternaires de structure chalcopyrite. L'essentiel des mesures a porté sur $CuGaS_2$. Nous donnons quelques résultats obtenus sur $AgGaTe_2$.

Ces résultats sont à considérer comme une étude préliminaire. En raison du grand nombre de combinaisons ternaires possibles, même en se limitant à ceux qui contiennent Cu ou Ag, nous considérons que nous n'avons guère qu'effleuré le sujet.

8.1. INTRODUCTION

L'étude des composés ternaires a été abordée pour l'étude des spectres excitoniques, ces composés pouvant être considérés comme des suites naturelles de CuCl et de ZnS, composés très étudiés.

Les colorations diverses de $CuGaS_2$ nous ont amené à étudier le problème de la stoéchiométrie dans ce composé, qui était tantôt décrit comme orange, tantôt comme vert sombre.[1-3] Il faut remarquer que cette dernière couleur est assez surprenante, un semiconducteur pouvant seulement apparaître comme incolore, jaune, orange, rouge ou opaque lorsque sa bande interdite se réduit progressivement.

Les spectres excitoniques ont été étudiés sur différents cristaux. Seuls des cristaux oranges présentaient un pic excitonique d'absorption à 20 165cm^{-1}, précédant le bord d'absorption. Les cristaux verts présentaient des pics d'émission vers des énergies plus faibles, attribuées à des complexes excitoniques. Le spectre de luminescence est de type extrinsèque, quelle que soit la température, pour tous les cristaux.[4]

Ces expériences indiquent que le matériau intrinsèque correspond à celui de la plus grande bande interdite(Cu Ga S_2 clair) ce que nous avions vérifié par r.p.e.

On peut s'attendre à l'apparition de défauts ponctuels contenant des électrons célibataires dans le matériau non stoechiométrique. Les configurations électroniques de Cu^+, Ga^{3+} et S^{2-} correspondent à des couches complètes, et par conséquent à une matrice diamagnétique. Les défauts de valence provoqués par la non-stoechiométrie(par exemple Cu^{++}, Cu° ou S^-) donneront lieu à un signal de résonance paramagnétique, à condition que la concentration soit suffisante et le temps de relaxation suffisamment long. Les états fondamentaux de Cu^{++} et S^- sont des triplets dans une symétrie T_d. Ici on aura une symétrie un peu plus faible, avec une forte composante axiale, en

principe suivant les axes quaternaires et pseudoquaternaires du tétraèdre CuS_4^{7-} ou $Ga\ S_4^{5-}$ (dans les II-VI, les distorsions statiques sont en général axiales trigonales).

Enfin, rappelons que les composés ternaires $I\text{-}III\text{-}VI_2$ sont intéressants du point de vue de l'optique non linéaire, n'étant pas centrosymétrique.

8.2. Méthodes de préparation.

Les méthodes de synthèse et de cristallisation des composés ternaires qui semblent envisageables à priori et d'une manière générale pour les composés $I\text{-}III\text{-}VI_2$ sont les suivantes:

a) confusion directe des éléments.
b) transport en phase vapeur.

La première de ces méthodes requiert une connaissance détaillée des diagrammes de phases. De tels diagrammes d'équilibres ont été établis pour un certain nombre de matériaux par PALATNIK et BELOVA.[5] Diverses difficultés expérimentales peuvent surgir avec cette méthode sur laquelle nous n'insisterons pas: tensions de vapeur importantes, possibilités de points de fusion non congruents, polymorphisme etc....

La deuxième de ces méthodes semble mieux adaptée: elle exige de petites quantités de matière et elle permet de contourner des difficultés expérimentales liées au polymorphisme et aux points de fusion non congruents.

Dans le cas de $CuGaS_2$ on opère suivant le principe du transport chimique en phase vapeur.

8.2.1. Principe du transport chimique en phase vapeur.[6]

Pour que le transport chimique soit théoriquement possible, il faut qu'un équilibre hétérogène s'établisse entre une phase solide A et l'agent de transport, les produits de la réaction devant être exclusivement gazeux.

Selon que la réaction est exo- ou endothermique, la cristallisation se fera dans une zone chaude ou froide.

Si le principe de cette méthode paraît fort simple, les difficultés expérimentales qui peuvent surgir sont liées au fait que les espèces volatiles ne sont pas toujours prévisibles dans le cas des composés complexes.

En outre, le transport est régi par des processus physiques(flux, diffusion ou convection).

Cette complexité n'est toutefois qu'apparente et il s'avère souvent plus commode et plus rapide de rechercher les conditions optimales par des essais successifs de variation des paramètres expérimentaux(température, dimensions, etc.....) Avec Cu Ga S_2, le transport chimique permet de réaliser simultanément la synthèse du composé et sa cristallisation.

8.2.2.Mode opératoire.

Les éléments constituants pris en proportions stoechiométriques sont scellés en présence de quelques traces de l'agent de transport dans une ampoule de silice fondue, évacuée sous vide secondaire. Cette ampoule est déplacée à vitesse constante à travers un four à gradient de température.

Les produits de départ sont les éléments de pureté 5N, les masses sont pesées à $\pm$ 10^{-4}g, et la charge est d'environ 3g. Cette charge est disposée dans une ampoule de silice fondue, dont la longueur est de 150mm, le diamètre de 18mm. L'épaisseur de la paroi est de 1,5mm. L'agent de transport est l'iode ou le chlore introduits sous forme de 0,1g de I_2 et 0,002g de CuCl.

L'allure de la courbe des températures T dans le four, de longueur 380mm, est approximativement parabolique. Au centre, 1070°C, aux extrêmités T $\simeq$ 700°C.

La vitesse de déplacement de l'ampoule dans le four est de l'ordre de 5-9cm par jour.

Ce type d'expérience fournit en général un amas de cristaux, d'où l'on peut extraire plusieurs individus bien formés, des plaquettes et des aiguilles, dont les dimensions sont de l'ordre de plusieurs millimètres.

La coloration de ces cristaux n'est en général pas unique comme on l'a vu plus haut: on peut observer des cristaux de coloration claire(jaune-orange) et des cristaux sombres(vert-noir). De plus la coloration peut ne pas être uniforme pour un même cristal.

Afin de préparer des cristaux de plus grande dimension et de coloration unique, des essais de recristallisation ont été effectués par transport chimique d'une charge de cristaux de coloration unique, triés à vue, de l'ordre de 5g, l'ampoule étant fixe dans le four horizontal.

La coloration des cristaux préparés de cette manière reste identique à celle des cristaux de départ.

Des expériences de modification de composition ont été réalisées. On a aussi pu montrer qu'il était possible de transformer le matériau clair en matériau sombre par adjonction de cuivre, et réciproquement, le matériau sombre s'éclaircit lorsqu'on le transporte en présence d'un excès de gallium. Malheureusement ce dernier type d'expériences n' a pas fourni le $CuGaS_2$ sous une forme aussi bien cristallisée que les expériences de transport habituelles.

8.2.3.Caractérisation.

Les phases cristallines ont été caractérisées par une analyse radiocristallographique(diagramme de DEBYE -SCHERRER) et par une analyse à la microsonde de CASTAING.

Ces analyses ont permis d'attribuer à une même phase $CuGaS_2$, les différents cristaux obtenus.

Deux types de morphologie du $CuGaS_2$ prédominent,des plaquettes triangulaires, souvent mâclées et des aiguilles prismatiques. L'étude aux rayons X montre que les plaquettes sont normales à l'axe(112), qui correspond à l'axe ternaire de la sphalérite.

Les prismes se révèlent être allongés suivant la direction(114). La figure 8.1. donne la liste des plans des facettes naturelles qui apparaissent parallèlement à l'axe de l'aiguille.

Plusieurs expériences ont été faites sur des composés ternaires préparés respectivement chez le Professeur NITSCHE ($CuAlS_2$) et au CNET($AgGaTe_2$).

8.3. Expériences de résonance paramagnétique.

8.3.1. $CuGaS_2$ et $CuAlS_2$

8.3.1.1. Spectres r.p.e.

Une série d'expériences de r.p.e. a été faite sur trois variétés de cristaux de $CuGaS_2$: jaune orangé, vert et vert sombre, et sur un échantillon de $CuAlS_2$.

On observe essentiellement trois spectres différents (I,II,III), qui se retrouvent avec des intensités variables dans tous les échantillons. Ces spectres sont anisotropes et n'apparaissent dans notre cas qu'à 4,2°K. Seul le spectre III apparaît faiblement à 77°K.

Le spectre I(fig.8.2.) correspond à une raie, dont $g_{\perp c}=2,0075 \pm 0,001$ et $g_{\parallel c}= 2,1085 \pm 0,001$. Il ne présente pas de structure hyperfine.

Le spectre II(fig.8.3.) correspond à une raie pour laquelle $g_{\parallel c}=1,918 \pm 0,003$ et $g_{\perp c} = 2,318 \pm 0,003$

Le spectre III(fig.8.2, 8.3,8.4) correspond à g=2 et à une forte séparation d'un terme $^6S_{5/2}$ par le champ cristallin. Il correspond au spectre observé également par SCHNEIDER RAUBER et BRANDT[7], attribué à Fe^{3+}(fig.8.4.). Il comporte essentiellement 4 groupes de raies entre 0 et 5,5KG. Dans $CuGaS_2$, nous avons essayé de faire une comparaison semi-quantitative des intensités des spectres, dans les trois variétés de cristaux exprimées en unités arbitraires: (largeur de la raie)^2 x (hauteur) x (sensibilité affichée sur la détection).

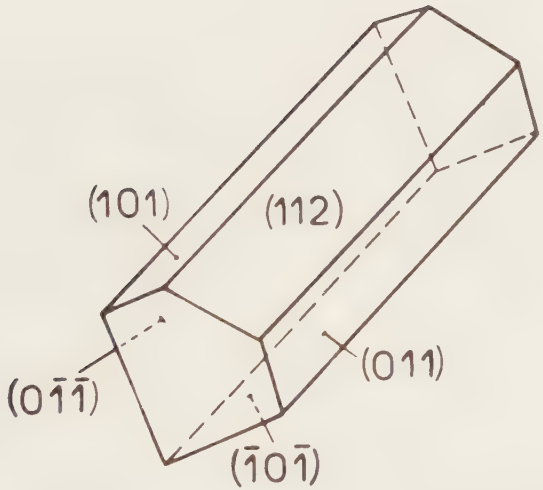


Figure 8.1. Plans des facettes naturelles qui apparaissent parallèlement à l'axe d'une aiguille de $CuGaS_2$.

Figure 8.2. Spectre de résonance paramagnétique de $CuGaS_2$; spectre "I". Le spectre III correspond aux raies marquées ici " Fe^{3+}".

Cristal orange: I : 8
II : 60
III : 16

Cristal vert : I : 30
II : 50
III : 350

Cristal vert sombre:
I : 450
II : 25
III : 80

On remarque donc que du point de vue de la r.p.e, c'est le cristal orange qui présente le moins de défauts, en plein accord avec les conclusions de la spectroscopie excitonique.

Un quatrième spectre est peu apparent, en raison de la très grande largeur de l'unique bande($\Delta H_0 \simeq 0,5KG$), mais peut être observé sur les cristaux oranges et verts à $g \simeq 4,1$.

8.3.1.2. Interprétation des spectres.

Les spectres I et II correspondent à un état S=1/2, et à un trou p ou d. Les valeurs de g sont comparables à celles des centres correspondant dans les composés II-VI.

Le spectre I a des valeurs de g analogues à ceux des centres complexes de Cu^{++} dans les matrices II-VI. Le spectre II correspond également aux centres associés à Cu^{++} dans les composés II-IV(il est proche du spectre de CdS: Cu^{2+})

Le spectre III peut être attribué à Fe^{3+} dans un site de Ga^{3+}. La corrélation dans le domaine des hautes concentrations (jusqu'à 10^{-3} molaire) a été étudié par SCHNEIDER et al.[7][8]

Nous nous trouvons dans le cas des champs axiaux faibles, contrairement à ce qui se passe dans Cu_2O. La séparation en 5 composantes dont les intensités relatives sont 5:8:9:8:5 est dûe au terme en D dans l'hamiltonien de spin:

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H}.\vec{S} + D\left(S_z^2 - \frac{35}{12}\right) + \frac{7F}{36}\left[S_z^4 - \left(\frac{95}{14}\right) S_z^2 + \frac{81}{16}\right] + \frac{9}{6}\left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{707}{16}\right]$$

Cette séparation est relativement grande dans les $I\text{-}III\text{-}VI_2$. En particulier, dans $CuGaS_2$, elle est suffisante pour que l'on n'observe que 4composantes entre 0 et 5,5KG en bande X. Le spectre est beaucoup plus simple à 35 G Hz.

Les valeurs des paramètres de l'hamiltonien de spin sont données avec ceux correspondant au même spectre dans $CuAlS_2$. $g_{||} = g$ correspond à la raie centrale.

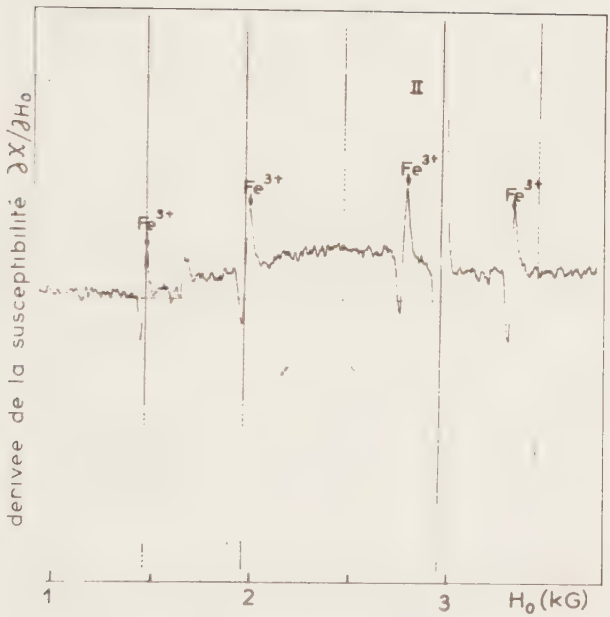


Figure 8.3. Spectre de résonance paramagnétique de $CuGaS_2$; spectre "II". Le spectre III correspond aux raies marquées ici "Fe^{3+}".

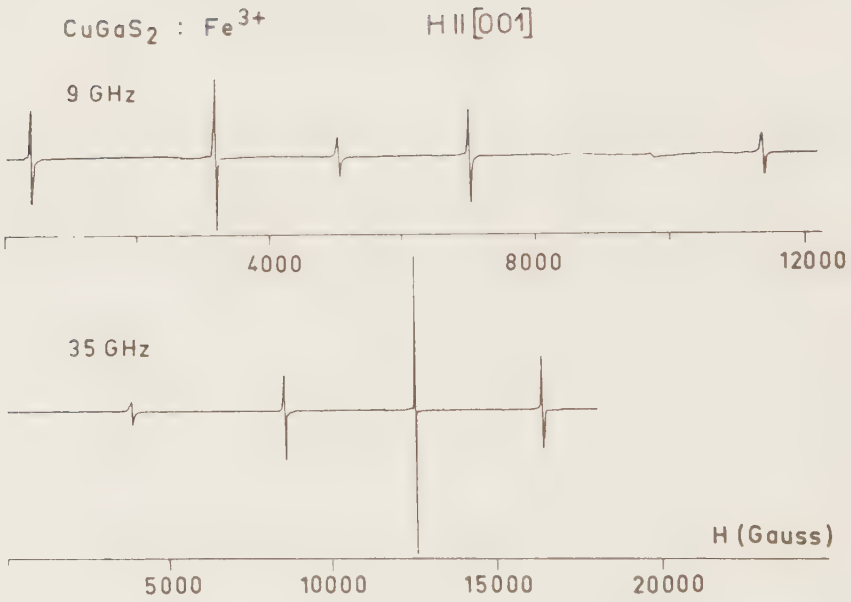


Figure 8.4. (d'après SCHNEIDER et al. (7)). Spectre de résonance paramagnétique de $CuGaS_2 : Fe^{3+}$ à 77°K pour H_o // 001 .

TABLEAU 8.1

	$CuGaS_2$	$CuAlS_2$
$g\|\|$	2,024	2,020
$a(10^{-4}cm^{-1}$	+69	
$D(10^{-4}cm^{-1}$	1885	900
$a+\frac{2}{3}F(10^{-4}cm^{-1}$	103	90
$F(10^{-4}cm^{-1}$	+50	
$\tau(°)$	5,15	5,1

Il y a deux axes correspondant à deux centres équivalents, dont les directions de g sont à $\pm \tau$ de l'axe quaternaire. Cet angle est à peu près le même pour $CuGaS_2$ et $CuAlS_2$, mais non pas pour les autres composés étudiés par BRANDT et al.[8]

8.3.2. $AgGaTe_2$.

Les échantillons de $AgGaTe_2$ étudiés étaient très peu transparents dans l'infra-rouge. Nous avons caractérisé ces échantillons par r.p.e. pour essayer de trouver la cause de cette forte absorption.

La structure est la même que celle de $CuGaS_2$, et le composé pur et stoéchiométrique doit être diamagnétique, comme $CuGaS_2$. Les signaux de résonance paramagnétiques observés montrent par conséquent qu'il existe des défauts dans le réseau.

Il apparaît cinq spectres, plus ou moins intenses suivant les échantillons, seulement à 4,2°K ou au-dessous. Au réchauffement tous les spectres disparaissent immédiatement après le départ de l'hélium liquide.

Tous les échantillons présentent un signal (décalage des niveaux) sous éclairement; cet effet dû aux porteurs peut devenir très intense. Pour l'échantillon 1 AJ, l'effet est tel qu'il est visible directement sur l'oscilloscope: on voit la variation du profil de l'absorption de la cavité dans le mode du klystron.

Pour certains échantillons, en particulier les plus opaques, la constante diélectrique semble varier brutalement en refroidissant à 4,2°K. La fréquence de résonance de la cavité hyperfréquence contenant l'échantillon peut varier de plus de 1%, ce qui est considérable. Nous avons observé ce phénomène entre 77°K et 4,2°K, à un degré moindre, avec des sulfures cuivreux ayant précipité dans un halogénure cuivreux(surtout dans CuI:S) et avec HgI_2.

Les variations angulaires des spectres observés n'ont pas pu toutes être mesurées. Les raies ne sont pas corrélées, ce qui est d'autant plus facile à constater que certaines raies sont saturées avec 1mW d'hyperfréquences, en passant de 4,2°K à 1,5-1,8°K.

On observe les raies suivantes:(fig.8.5)

1) g= 2,002 toujours faible, comme la raie à g≈2 dans les halogénures cuivreux.

2) g ≈ 2,055, n'apparaissant bien qu'à T< 2°K. Légèrement photostimulable(d'un facteur 2 à 3).

3) $g_{\parallel}$(axe c)= 2,471 $\pm$ 0,002; $g_{\perp}$=2,274$\pm$0,002(saturé avec 2-5mW à 2°K)

4) $g_{\parallel}$ (axe c)= 2,179 $\pm$ 0,003; $g_{\perp}$(extrapolé)= 4,80$\pm$ 0,05 (la raie s'élargit et est noyée dans le bruit de fond à partir des axes pseudoternaires.

5) g ≈4,1 toujours très faible.

Le fait paradoxal est que ces spectres sont les plus intenses dans les échantillons les plus transparents, les échantillons opaques présentant un spectre dans lequel les raies étaient noyées dans le bruit.(Les mesures optiques ont été faites au CNET.)

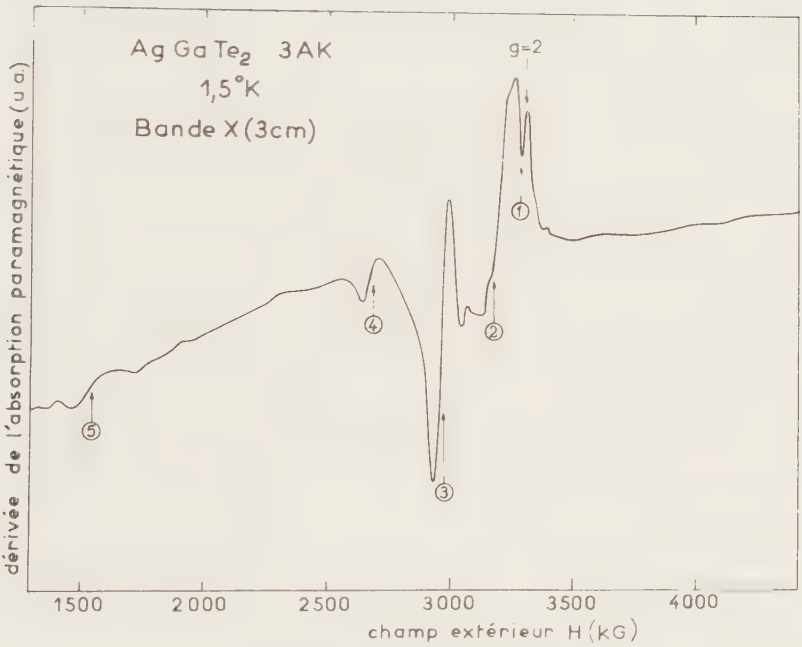


Figure 8. 5. Spectre de résonance paramagnétique typique d'un échantillon de $AgGaTe_2$. Seule la raie (2) est photostimulable.

8.4.DISCUSSION.

Le spectre III est attribué sans ambiguité au fer trivalent dans les composés I-III-VI_2. Le spectre observé correspond bien à un Fe^{3+} dans un site de Ga^{3+}. Néanmoins l'angle τ (relié au paramètre libre x_f du métal trivalent dans la structure chalcopyrite par $tg\ \tau = \frac{4x_f - 1}{3 - 4x_f}$, cf fig.4.9.) trouvé dans la détermination de la structure aux rayons X est plus petit,[7] de l'ordre de 3°. Cette différence n'est pas à attribuer à des erreurs de mesure mais montre bien que le tétraèdre de soufre se déforme un peu lorsqu'on remplace Ga^{3+} par Fe^{3+}.

La symétrie tétraèdrique est d'autant mieux conservée autour d'un cation que la liaison est plus covalente. Dans les composés ternaires I-III-VI_2, la symétrie tétraèdrique est quasi parfaite autour de Ga^{3+} qui forme les liaisons les plus covalentes (et dont les orbitales ne contiennent pas d'électrons d); c'est la déformation du tétraèdre entourant Cu^+ qui est responsable du fait que $c \neq 2a$. Lorsqu'on remplace Ga^{3+} par Fe^{3+}, cet équilibre est différent, et on trouverait sans doute une distorsion moins forte autour de Cu^+, s'il était possible de la mesurer.

Nos conclusions rejoignent celles de SCHNEIDER et al. en ce qui concerne la couleur(orange clair) du composé $CuGaS_2$pur, attribuant à Fe la coloration verte dûe à une bande d'absorption de transfert de charge:

$$Cu^+ + Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Cependant cette couleur n'est reliée qu'à Fe^{3+} et non pas à Fe. Il est certain que la concentration en fer ne doit pas varier beaucoup entre les échantillons jaunes et verts, puisqu'elle est de l'ordre de 10^{-5} ce qui correspond à la concentration en fer du cuivre le plus pur. Une preuve supplémentaire que la contamination est dûe au produit de départ est le fait qu'aucun échantillon de $AgGaTe_2$ ne présente les spectres du fer autrement qu'à l'état de traces infimes . Dans cette hypothèse, nous devons admettre que Fe^{2+} est présent dans la qualité jaune, puisque c'est le seul ion du fer qui n'est pas observable en r.p.e. dans la symétrie T_d. Ce problème est certes soluble par effet MÖSSBAUER en absorption, mais cela exige des concentrations de l'ordre de 10^{-3} molaire, supérieures à ce que l'on peut considérer comme

un dopage dans les composés de GRIMM-SOMMERFELD. Cependant nous avons pu, montrer récemment par cette méthode qu'un excès de Ga peut induire un changement dans le rapport Fe^{3+}/ Fe^{2+}.

En effet, les concentrations relatives en Fe^{+}, Fe^{2+} et Fe^{3+} seront déterminées par les rapports des concentrations C molaires: C_{Cu}/ C_{Ga} et $C_{Cu + Ga} / C_{S}$. On devrait contrôler indirectement par ce moyen la stoechiométrie; de fait, on aura les cas suivants:

(a) $C_{Cu} < C_{Ga}$, mais $C_{Ga} < C_{S}$: on aura essentiellement des ions Cu^{2+} et des lacunes de cuivre, certainement pas de Fe^{3+}. On peut avoir localement des paires $Fe^{+} - Cu^{+}$. De plus toutes les impuretés seront dans l'état de valence le plus faible.

(b) $C_{Cu} < C_{Ga}$, mais $C_{Ga} < C_{S}$: on devrait s'attendre à observer des trous piégés sur S(S-) ou sur le cuivre(Cu^{2+}). On aura un fort défaut de stoéchiométrie; d'autre part, on observera seulement le fer sous forme de Fe^{3+}, et les impuretés dans un état de valence élevé.

(c) $C_{Cu} > C_{Ga}$, mais $C_{Cu + Ga} \simeq C_{S}$; on observerait essentiellement S^{-} et du fer trivalent, et les impuretés dans l'état de valence le plus élevé.

(d) $C_{Cu} > C_{Ga}$, mais $C_{Cu + Ga} > C_{S}$; on observerait essentiellement Fe^{3+} dans les lacunes de Ga^{3+}, et les impuretés dans un état de valence élevé.

En ajoutant un excès de cuivre, on aboutit au type(d), en ajoutant un excès de gallium au type(a). Selon le rapport C_{Cu}/ C_{Ga}, en ajoutant un excès de soufre, on aboutit aux types (b) ou (c).

Les résultats expérimentaux sont bien corrélés avec ces interprétations si l'on admet que le spectre II correspond à Cu^{2+} près d'une lacune de cuivre, et le spectre III, comme on l'a vu, au fer trivalent.

Le spectre I correspondrait assez bien à celui des trous d avec une forte distorsion uniaxe dans les composés II-VI.

Les valeurs de g du spectre II indiqueraient que le trou d, si l'attribution est correcte, est soumis à un champ cristallin axial plus faible que pour I. On a des valeurs de g qui peuvent être expliquées par les expressions obtenues par BATES et coll. dans le $Cu(PPM)_2$[13] et, PARKER dans NH_4F.[14] Le spectre I est proche de celui obtenu pour les ions Cu^{2+} associés avec ces lacunes dans les composés II-VI (par exemple centres CuN etc.. dans HOLTON et coll.).[15][16]

Il subsiste cependant une difficulté pour attribuer les spectres I et II à des trous d sur Cu^{2+}.

Partant du spectre de $CuCl : S^-$, discuté au chapitre 6, nous devons admettre que le spectre est dû à un ion métal (de transition) sans spin nucléaire.

En effet aussi bien I et II sont des spectres comportant une seule raie (pour un monocristal), dont la largeur est de l'ordre de 20G, comme pour le spectre de Fe^{3+} (également un noyau sans spin nucléaire). Ceci indiquerait que la covalence de $CuGaS_2$ est plus faible que celle de CuCl (les seconds proches voisins dans CuBr, les ions halogènes, donnent une largeur de raie de 60G au moins, lorsque le moment nucléaire est le même que celui des isotopes de Cu ou Ga).

Ceci nous limite à un noyau naturel comme le nickel. Nous avons pu vérifier récemment en introduisant ^{61}Ni, que II était dû à Ni^+. L'utilisation des expressions de PARKER (cf. chap. 3) conduit à un taux de covalence (de COULSON) de k = 0,85.

Ce qui indique qu'un effet JAHN TELLER peut être exclu. Le spectre I pourrait également correspondre à un ion Ni^+ à côté d'une lacune. Là encore, l'absence de structure hyperfine, la limite d'une structure superhyperfine à 20G, conduisent à un centre métallique sans spin nucléaire.

Ces attributions sont bien compatibles avec les différents cas: nous observons II (Ni^+) dans les conditions (a), Fe^{3+} dans les cas (c) et (d).

Les spectres apparaissent dans $AgGaTe_2$ à des valeurs de g un peu différentes. La raie à g ≃ 2,055 correspondrait à un trou p sur le tellure(avec $(\bar{g}_{Te^-} - 2) \simeq (\bar{g}_{S^-} - 2)$ en prenant pour $\bar{g}_{S^-} - 2$ les valeurs obtenues dans CuCℓ par exemple(cf.6.3.) le spectre (3) à des trous sur l'argent, ou sur des ions cuivre (encore que celui-ci, présent à l'état de traces(10^{-6}) dans l'argent de départ, est présent avec une concentration un peu trop faible pour expliquer les spectres obtenus). Le spectre(4) ne peut pas être expliqué par un centre intrinsèque simple. Il correspond vraisemblablement à un triplet orbital(par ex. Ni^{3+} puisqu'il n'y a pas de structure hyperfine). Pour les autres spectres les raies sont trop larges, même à 1,5°K, et ne permettent pas une détermination sans ambiguité, le spectre hyperfin n'étant pas observable.

Le spectre (1) est sans doute à attribuer à des précipités métalliques, le spectre(5) à l'impureté du fer. Ces deux spectres sont extrêmement faibles, à la limite de sensibilité, même au-dessous de 2°K.

Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir avec trois éléments, les défauts présents dans les composés ternaires sont en petit nombre, et montrent que le matériau corrige, par des changements de valence d'éléments étrangers, les défauts de stoéchiométrie présents. Les précipitations d'une deuxième phase (comme dans CuCl) ne semblent pas se produire aussi longtemps que le défaut de stoéchiométrie est faible, sauf peut-être pour $AgGaTe_2$ Le problème de ce dernier sera discuté au chap.9. Le problème de la détermination de Fe^{2+} ne sera sans doute résolu définitivement que par des mesures d'absorption dans l'infrarouge moyen (vers $\lambda \sim 3\mu$).

CHAPITRE 9

DISCUSSION

Dans ce chapitre nous discuterons l'ensemble des résultats. Nous avons omis la corrélation entre les centres observés et les spectres des complexes excitoniques.

Cette étude a été faite sur les spectres d'émission de CuCl et des composés ternaires, avec C.SCHWAB et B.MEYER. Elle sortait un peu du cadre de cet exposé.

9.1. DISCUSSION STEREOCHIMIQUE ET CRISTALLOCHIMIQUE DES RESULTATS.

La première conclusion que l'on peut tirer de l'ensemble des résultats est que les types de défauts que nous avons mis en évidence sont différents de ce que l'on a pu observer dans les halogénures alcalins ou les autres composés de SOMMERFELD, au moins pour les composés cuivriques binaires.

Ceci semble dû à deux raisons dont nous allons examiner les conséquences:

La première est que tous ces composés contiennent du cuivre qui se comporte comme un élément de transition; en particulier, il change très facilement de valence, ce qui n'est pas le cas des métaux alcalins ou des éléments II_A, II_B, III ou IV.

La deuxième est que les ions cuivreux et cuivriques diffusent très rapidement dans les réseaux de structure tétraédrique. Aussi bien l'autodiffusion dans les halogénures de cuivre que la diffusion dans les composés II-VI, par exemple, se font avec des énergies d'activation inférieures à 0,5 eV [1].

La structure cuprite est également assez peu compacte et le cuivre diffuse rapidement.(2) Les anions diffusent très difficilement, le plus mobile étant l'oxygène dans la cuprite avec une énergie d'activation de l'ordre de 1,5eV.(3)

9.1.1.CuCl et Cu_2O.

9.1.1.1.Les défauts intrinsèques.

Pour les défauts dus à la"non-stoechiométrie", la première conséquence est que l'on peut s'attendre à créer plus difficilement des lacunes chargées.

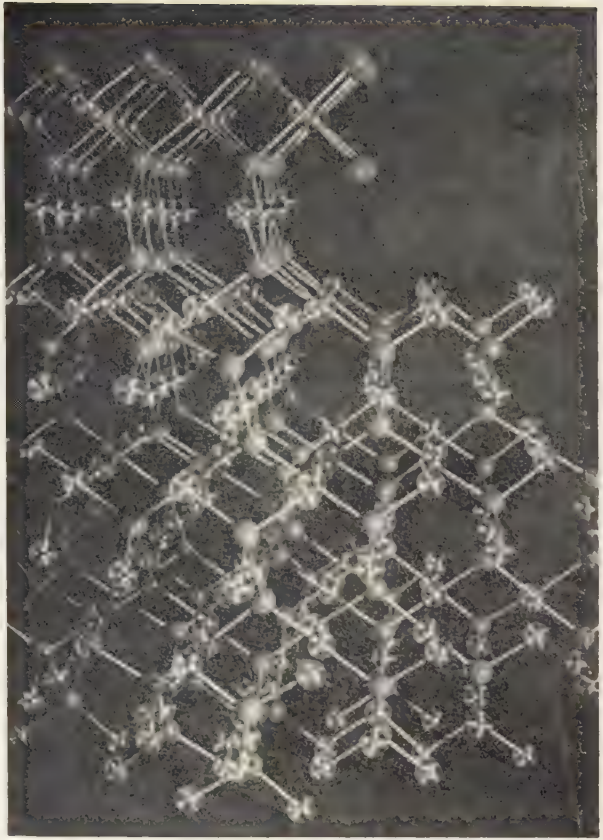
Par exemple, en ajoutant un excès de cuivre à CuCl, on créera des atomes Cu° plutôt que des centres F; en ajoutant un excès de chlore on créera plutôt des ions Cu^{2+} que des centres V antimorphes des centres F ou des centres V_K. Par suite de la diffusion ces centres isolés risquent fort de ne pas rester longtemps en place, et nous pouvons avoir agrégation de ces atomes ou ions puis ségrégation(précipitation) d'une phase séparée. Pour que cette ségrégation soit rapide, ce qu'elle a été dans les halogénures cuivreux, par exemple, il faut qu'elle puisse se faire sans que les anions ne se déplacent, leur taux de diffusion étant très lent. Dans Cu_2O, les mesures de transport montrent que les centres sont bien plus stables: les modifications de l'état d'un cristal nécessitent des températures élevées(au moins 600°K), et les transformations dûes à une illumination(effet de photomémoire, par exemple) sont irréversibles à court terme. On devra donc envisager des déplacements de l'anion. La comparaison entre les réseaux des composés cuivriques et cuivreux devra faire apparaître ici une différence entre les halogénures et les oxydes.

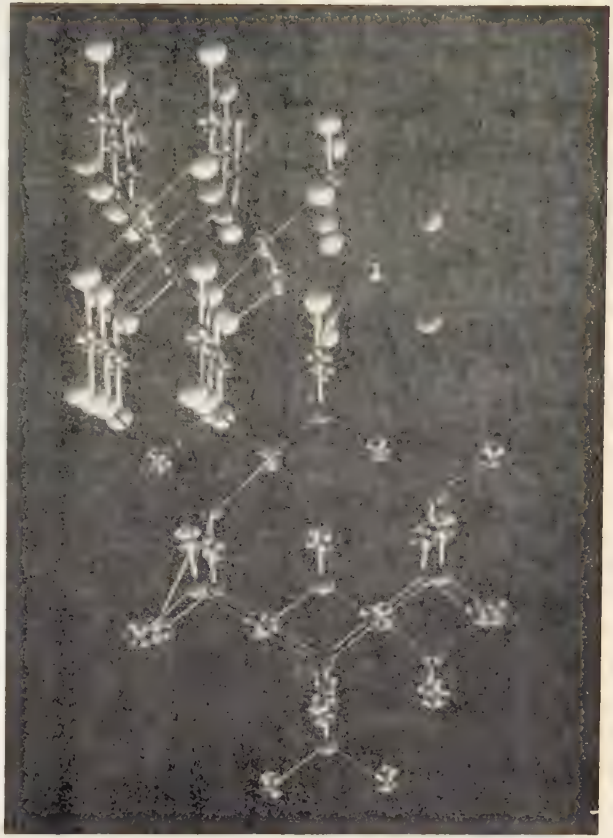
9.1.1.1.1.CuCl et $CuCl_2$.

Nous avons déjà discuté le cas de CuCl: $CuCl_2$ au chapitre 6. Les réseaux de CuCl et $CuCl_2$ sont essentiellement des empilements compacts d'ions halogènes, et l'agrégation puis la ségrégation rapide de $CuCl_2$ à basse température peut être expliquée par le fait que seul le cuivre peut se déplacer. Le défaut d'ajustage étant petit suivant un plan(111) de CuCl,une croissance

Figure 9.1. " Raccordement " entre le réseau ténorite (CuO) à gauche, et cuprite (Cu_2O) à droite. La structure est vue suivant un axe binaire de Cu_2O.
(Cu correspond aux boules transparentes)

Figure 9.2. " Croissance épitaxiale " de CuO (à gauche) sur Cu_2O.
(Cu correspond aux boules transparentes)





épitaxiale peut débuter sur ces faces(cf.figure 9.1.) en formant des plaquettes dans deux directions approximativement perpendiculaires. Ceci est confirmé par l'expérience(cf.fig.6.11b,par exemple). La différence des paramètres est toutefois suffisante pour qu'un grand monocristal de $CuCl_2$ ne puisse pousser à l'intérieur de CuCl, et les grands agrégats sont polycristallins(cf.fig.6.10a). Quand $CuCl_2$ se présente sous une faible épaisseur, il est jaune. De plus il est biréfringent. Ceci permet d'affirmer que les lames minces transparentes(fig.6.10.d)observées dans certains cas ne sont pas des "cristaux négatifs" comme les figures tératoïdes de Cu_2O.(4)

On a vu au chapitre 6.4.1. que des structures locales mixtes pouvaient expliquer les phénomènes observés à haute température. Un argument de plus pour exclure de fortes concentrations de lacunes de chlore dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré est le fait que le spectre attribué au fer correspond toujours à Fe^{3+} dans le même entourage: soit par analogie avec les spectres observés par SCHNEIDER et al.. dans les II-VI, au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par deux paires d'ions différents.

Aux concentrations de 10^{-5} dans CuCl: S la solution la plus logique serait: une paire d'ions Cl^- et une paire d'ions S^{2-}. Si cet entourage,qui conserve l'équilibre local électrique, n'est pas réalisé, le fer ne sera pas sous forme de Fe^{3+}, aucun défaut intrinsèque(lacune de cuivre par exemple) n'étant présent. En particulier, des centres tels que ($S Cl_3 Fe$) ou($S_3 ClFe$) devraient présenter un spectre axial autour d'un axe ternaire avec un spectre anisotrope: rien de tel n'a jamais été observé; or ces centres exigent tous une compensation par un défaut intrinsèque proche.

9.1.1.1.2.$\underline{Cu_2O}$ et $\underline{CuO}$.

Si $CuCl_2$ correspond à CuCl auquel il manque des ions cuivre, c'est Cu_2O qui correspond à CuO auquel manque des ions oxygène.

En effet la structure cuprite peut être obtenue à partir de la structure ténorite(CuO) en enlevant un oxygène sur 2 suivant trois axes quaternaires et binaires de Cu_2O. Cela est montré sur la figure 9.2. en réalisant une "croissance épitaxiale" de CuO sur Cu_2O. La différence des paramètres est plus élevée que pour les halogènures, à la limite($\leq$ 10%) de ce qui satisfait les conditions d'une croissance épitaxiale. Les deux réseaux ne peuvent plus être considérés comme des empilements compacts d'anions, ce qui est prévisible, puisque l'oxygène est plus petit que le cuivre.

A basse température, Cu° et Cu^{2+} n'ont jamais été détectés, pas plus que des signaux de lacunes chargées. A part les signaux d'impuretés, nous n'avons observé que des signaux dûs à des phases séparées. Ceci suppose que la ségrégation est également rapide. Le bilan d'une oxydation partielle doit par conséquent se ramener à basse température à l'oxydation d'une partie de Cu_2O en CuO qui précipite.

La corrélation entre les spectres observés pour Co^{2+} et Fe^{3+}, les propriétés de transport, et la préparation semblent bien démontrer la validité d'un tel modèle.

Si l'on considère le réseau de Cu_2O, on peut voir que Fe^{3+} ou Co^{2+} ne peuvent pas facilement avoir les proches voisins qu'ils ont dans les oxydes de fer ou de cobalt; lorsque cette coordination est approchée, les axes de liaison (spd) ne correspondent pas aux axes des centres((110), $(\bar{1}\bar{1}0)$, et (001)).

On peut arriver à un centre dont l'axe soit binaire avec une lacune de Cu^+, comme nous l'avons vu(fig.7.12.). Cependant, des modèles cohérents du point de vue de la stéréochimie sont facilement obtenus avec des ions oxygène interstitiels. Ils n'exigent pas de lacune de cuivre, ce qui permet de prévoir des centres dont les axes sont exactement des axes du réseau(ce qui n'est en général pas le cas s'il y a plusieurs lacunes voisines). Les ions de transition dont on observe la résonance seront d'une part des sondes pour connaître l'état du cristal, d'autre part des centres de nucléation pour la ségrégation. En raison de

leur charge électrique supérieure à Cu^+ ils attirent des ions O^{--}. En conséquence cette deuxième phase CuO peut rester relativement dispersée, ce qui explique qu'elle reste électriquement active(comme source de porteurs) au-dessus de la température ambiante.

A haute température, le transfert des porteurs peut se faire par le même mécanisme que pour CuCl: $CuCl_2$, et par des transferts entre Cu et Fe; les propriétés électriques(en particulier les énergies d'activation variables de manière continue) seront celles d'un composé intervalence, comme les oxydes de nickel par exemple.(5)(6)

Les plus récentes mesures des phénomènes de transports semblent corroborer ces modèles.(7)

Il serait intéressant de comparer à Cu_2O et CuCℓles propriétés des sulfures de cuivre qui présentent tous des propriétés typiques des composés intervalence(absorption optique intense par transfert de charge, propriétés de transport quasi-métalliques) à basse température, cette stabilité étant dûe au fait qu'il existe une série de composés intermédiaires stables entre les formules globales CuS et Cu_2S(ce qui n'est pas le cas des oxydes et halogénures de cuivre).

9.1.1.2. Défauts extrinsèques dûs aux impuretés.

Nous ne considérons que les halogénures, le cas des métaux de transition dans Cu_2O ayant déjà été traité.

Les impuretés que nous avons introduites sont des éléments du groupe VI et I_B; nous ne discuterons que des chalcogènes.

La diffusion du soufre doit se faire d'autant mieux que l'halogène est plus gros, ce qui est bien vérifié en passant de CuCl à CuI.(8) La croissance épitaxiale de CuS(covelline) sur CuCl est possible si le plan de base des soufres est parallèle au plan (111) de chlore de CuCl, comme l'indique le modèle de la figure 9.3. Le défaut est de 5% environ, ce qui limitera l'épitaxie à

des lames de faible épaisseur. Suivant les trois dimensions on voit difficilement comment un tel réseau peut croître dans CuCl, même en admettant que S diffuse dans CuCl. La même remarque peut être faite pour les autres sulfures de cuivre dont la structure est encore plus compliquée.

Cependant la ségrégation d'une telle phase peut se produire dans CuCl:S, mais nécessite le déplacement des anions. Elle se fera donc difficilement, mais les centres S^- peuvent être métastables. Une telle ségrégation est vraisemblablement responsable du spectre observé sur la figure 6. 31a. Ces phénomènes ont été observés sur des échantillons qui ont également présenté le spectre r.p.e. à g≈ 4,4 que nous avons attribué à un centre Fe^{3+}.

9.1.2.Les composés cuivreux ternaires.

Toutes les croissances épitaxiales possibles pour les halogénures cuivreux sont également possibles pour les composés ternaires, les paramètres c/2 et a étant très proches des paramètres du réseau cubique des composés binaires. Toutes les constructions que nous avons faites pour CuCl peuvent être simplement transposées.

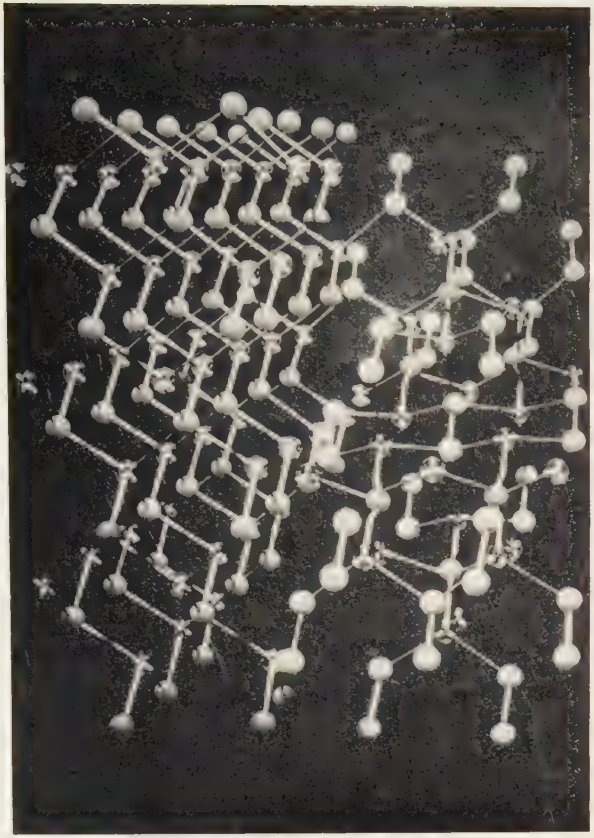
Nous n'avons observé une seconde phase séparée que dans Ag Ga Te_2, sans pouvoir déterminer sa nature. Un défaut global de stoéchiométrie conduirait aux composés Ag_2 Te et Ga_2 S_3, également probables.

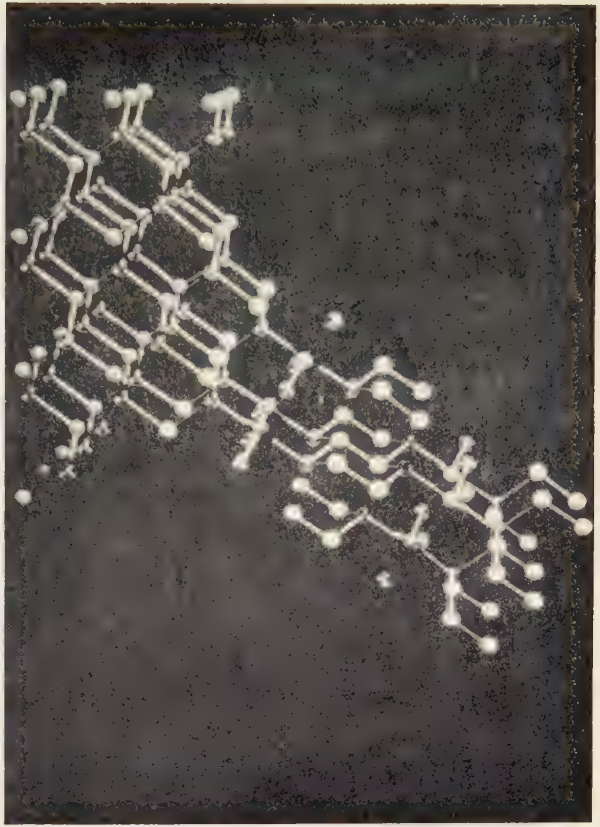
Comme cette phase est absorbante dans l'infra-rouge proche, il s'agit presque certainement de Ag_2 Te. Ce composé présente une structure très complexe à température ambiante, comme tous les sulfures du groupe I_B et des transformations de phase mal connues.[9-10] Dans la matrice ternaire certains changements brutaux de la constante diélectrique sont certainement liés à ces changements de phase. Ceci montrerait que, si du point de vue des spectres électroniques intrinsèques, on a pu affirmer que $CuGaS_2$ était au moins aussi proche de CuCl que de ZnS, du point de vue des défauts ponctuels, les composés ternaires semblent également se comporter comme des composés intermédiaires, c'est à dire proches des sulfures de métaux de transition.

Figure 9.3. " Croissance épitaxiale " d'une maille élémentaire de CuS sur une face (111) de CuCl.

Figure 9.4. " Croissance épitaxiale" d'une maille élémentaire de CuS sur une face (110) de CuCl.

La maille élémentaire est couchée sur la face (110) de CuCl, son plan basal étant parallèle à un plan (111) de CuCl: les axes ternaires de CuCl et CuS coïncident.





9.2. COMPARAISON AVEC LES HALOGENURES ALCALINS ET LES SEMICONDUCTEURS DE STRUCTURE TETRAEDRIQUE.

L'étude que nous avons entreprise était limitée aux centres stables susceptibles d'être présents dans les échantillons dont les spectres complexes excitoniques étaient étudiés. Elle ne prétend donc pas être exhaustive. En particulier, nous n'avons pas fait d'étude des dommages par rayonnements, et les comparaisons avec d'autres réseaux ne pourront pas être faites sur ce point. Les différences par rapport aux deux groupes les plus étudiés, halogènures alcalins et composés de GRIMM-SOMMERFELD, sont néanmoins déjà suffisantes pour pouvoir être mises en évidence sur les centres obtenus.

Par rapport aux composés I_A-VII (halogénures alcalins), nous avons vu que la différence essentielle était dûe à la mobilité des ions: les défauts intrinsèques ne sont pas stables. Les défauts ponctuels dûs aux impuretés sont également différents. Dans les halogénures de cuivre dopés avec des éléments du groupe VI(=X), seuls les centres X^- semblent être stables, et X^-_2 n'est jamais observé. Nous n'avons pas non plus trouvé des trous autopiégés sur l'argent ou l'or dans CuCl. Ceci est sans doute la conséquence du fait que les électronégativités et les potentiels d'ionisation de Cu et Ag sont très voisins. Enfin l'existence de signaux de donneurs peu profonds isolés est une différence remarquable.

Par rapport aux composés semiconducteurs tétraèdriques, nous avons vu que la différence essentielle était dûe au fait que le cuivre changeait facilement de valence: là encore, la conséquence est que les défauts intrinsèques ne sont pas stables. Il est vrai que ces centres ne sont bien connus que pour quelques composés II-VI et IV-IV, et il est possible que cela soit également le fait d'autres composés.

Dans les halogénures cuivreux, les centres d'impuretés X^- associés aux éléments du groupe VI(X) n'ont pas besoin de compensation locale du réseau, et on pouvait s'attendre à observer un centre dont la symétrie soit élevée en l'absence d'effet JAHN-TELLER. Mais le spectre obtenu ne peut être expliqué que

par cet effet. Il semble que ce n'est que dans CuCl qu'un spectre isotrope dû à un effet dynamique ait été observé. Ce n'est que dans ce cas également, que l'on a pu observé une structure super-hyperfine de voisins de configuration 3d.

Comme nous l'avons vu au §8.4., le comportement des composés ternaires les rapproche des composés II-VI.

.3.TRANSFERTS DE CHARGE.

Dans tous les composés cuivreux étudiés, nous avons pu observer des phénomènes que l'on peut attribuer à des transferts de charges homonucléaires(cuivre-cuivre) ou hétéro-nucléaires(cuivre-fer).

Dans les halogénures cuivreux, nous n'avons observé que des transferts homonucléaires au-dessus de 100°C, et on ne pourra par conséquent voir une influence de ces phénomènes sur les propriétés de transport qu'à température élevée. Dans Cu_2O, on doit certainement avoir les mêmes phénomènes. Nous pensons que le transfert hétéronucléaire fer-cuivre a été démontré par la résonance paramagnétique. Il semble également être une explication vraisemblable des bandes d'absorption larges les plus proches des transitions excitoniques de la série jaune. Le transfert homonucléaire(cuivre-cuivre) doit être pris en considération si le nombre de centres exigés est aussi élevé que l'affirme ZOUAGHI,[11] pour un phénomène de transport avec une énergie d'activation continûment variable, comme dans des composés intervalence, qui ne s'explique donc que par un transfert de charge.

Là encore ces composés ternaires semblent se comporter comme les composés II-VI, et on observe sans doute un transfert de charge hétéronucléaire fer-cuivre.

Pour conclure ce paragraphe, rappelons qu'une"sulfurisation"complète de CuCl aboutit à CuS, composé présentant typiquement les propriétés des composés intervalence homonucléaires (conductivité quasi-métallique, supraconductivité à basse température).[12] Un "dopage total" au fer, soit le remplacement de gallium par le fer dans $CuGaS_2$ aboutit à la chalcopyrite, laquelle présente également les propriétés typiques reliées aux transferts de charges hétéronucléaires.

CHAPITRE 10

CONCLUSION

Cette étude portait sur les défauts ponctuels présents dans les composés cuivreux déjà étudiés ou devant être étudiés au Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide.

Pour pouvoir étudier les défauts ponctuels dûs à des impuretés, nous avons dû partir des matériaux les plus purs possibles.

Il était également indispensable de bien caractériser les échantillons, l'absence d'études faites sur ces composés ou des composés similaires ne nous permettant pas d'attributions de signaux optiques ou magnétiques à priori. Pour cette raison également, nous avons, dans la mesure de nos possibilités, essayé de mettre en évidence des corrélations quantitatives.

Dans les halogénures cuivreux, nous avons mis en évidence l'importance de l'impureté du soufre, responsable de la couleur bleue qu'ont souvent ces composés. Nous avons montré que le modèle le plus vraisemblable était un ion S^- substitutionnel, sur un site de Cl^-. Contrairement à ce qui se passe dans les matrices déjà connues, halogénures alcalins et semi-conducteurs, nous sommes dans les cas d'un spectre de résonance paramagnétique isotrope dû à un effet JAHN-TELLER dynamique, ainsi qu'on peut le montrer à l'aide d'un modèle simple. Le même modèle peut être attribué aux centres dûs au Sélénium. Ces défauts agissent comme des pièges profonds.

Des donneurs peu profonds ont été mis en évidence par illumination. Leur durée de vie est de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes à la température de l'hélium liquide. C'est donc un centre instable qui doit être créé en même temps que l'exciton lorsqu'on observe la luminescence du complexe excitonique associé à un donneur. Ces donneurs semblent corrélés avec les éléments du groupe I_B.

L'étude des mélanges CuCl: $CuCl_2$ a montré l'importance du phénomène de transfert de charge intermétallique. Ce modèle nous a également permis de donner une explication des phénomènes observés par électrolyse en phase solide dans CuCℓ.

Ce même processus de transfert de charge est vraisemblablement à l'origine du comportement électrique de Cu_2O à haute température. Contrairement aux hypothèses faites précédemment, il apparaît que c'est l'oxygène interstitiel qui est indirectement responsable de ce comportement, en favorisant la création de centres chargés positivement, intrinsèques ou dûs à des éléments de transition(Fe^{3+}, Co^{2+}). Nous avons vu que c'est le modèle le plus probable correspondant à la symétrie et à la charge électrique des centres associés aux éléments de transition. Ces centres sont directement corrélés à la "photomémorisabilité" de Cu_2O. Comme pour CuCl, aucun signal n'a pu être attribué à l'un des centres(par exemple à une ou deux lacunes chargées ou non) invoqués auparavant.

Il est par conséquent presque certain, que les modèles associés aux bandes infra-rouges doivent être remis en question.

Comparativement à CuCl, Cu_2O est plus riche en spectres d'impuretés(optiques et de résonance paramagnétique): la métallurgie de Cu_2O est loin d'avoir atteint le stade auquel on est habitué avec les semi-conducteurs. Par conséquent on peut s'attendre à des progrés en ce qui concerne les études des phénomènes très sensibles à la qualité des cristaux, en particulier les recombinaisons radiatives excitoniques ou les phénomènes de transport, lorsque des techniques nouvelles de préparation auront été maitrisées.

En raison du grand nombre de combinaisons possibles, nous n'avons qu'effleuré le problème des centres colorés dans les composés cuivreux ternaires. Plus encore que pour les halogénures et l'oxyde cuivreux, le fer est une impureté dont il est très difficile de se débarrasser. Fe^{3+} est responsable de la couleur des échantillons verts et de leur signal de résonance paramagnétique intense; dans les échantillons orangés, le fer est sous forme divalente, par conséquent observable que par effet MOSSBAUER.

Deux signaux de résonance ont été attribués à des trous piégés, dont l'un sur le nickel. Du point de vue des défauts ponctuels et des propriétés physiques, mécaniques en particulier, ces composés sont intermédiaires entre les composés II-VI, et les composés binaires cuivreux I_B-VII, les orbitales d devenant alors importantes.

Des arguments cristallochimiques simples nous ont permis d'expliquer à la fois l'absence des défauts intrinsèques et la rapidité de ségrégation en deux phases, cuivrique et cuivreuse, dans les composés binaires.

Ceci est dû au fait que le cuivre change facilement de valence et le fait que l'on peut passer des structures des composés cuivreux aux structures des composés cuivriques avec peu de distorsion et dans le cas de CuCl, sans beaucoup déplacer l'ion le moins mobile.

Les mêmes arguments sont sans doute aussi valables pour les composés ternaires de l'argent, les chalcogénures d'argent ayant des structures plus simples que les chalcogénures de cuivre à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE 2

(1) Cf des articles de revue tels que :
S. NIKITINE, Progress in Semiconductors, 6, 233 (1962).
K.S. KNOX, Theory of Excitons, Solid State Physics Suppl 5, Academic Press New York (1963).
S. NIKITINE, Excitons ; Chap 9 de : Optical Properties of Solids. Plenum. 1969.

(2) L.H. HALL, J. BARDEEN et F. BLATT Phys. Rev. 95, 559 (1954).

(3) N.F. MOTT, Trans. Faraday Soc. 34, 500 (1938).

(4) H. HAKEN, Fortsch. Phys. 38, 271 (1958).

(5) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).

(6) E.F. GROSS, Soviet Phys. Uspekhi, 5, 195 (1962).

(7) H. HAKEN, J. Phys. Chem. Solids, 8, 166 (1959).

(8) H. HAKEN et W. SCHOTTKY, Z. Phys. Chem., 16, 218 (1958).

(9) A.W. OVERHAUSER, Phys. Rev., 101, 1702 (1956).

(10) D.L. DEXTER, Phys. Rev., 108, 707 (1957).

(11) D.L. DEXTER, Phys. Rev., 83, 435 (1951).

(12) T. MUTO et H. OKUNO, J. Phys. Soc. Japan, 11, 643 (1956).

(13) E. BURSTEIN, E.E. BELL, J.V. DAVISSON et B. LAX, J. Phys. Chem., 57, 849 (1953).

(14) W. KOHN, Solid State Physics vol. 5, 257 (1957).

(15) G. LUCOVSKY, Solid State Comm, 3, 299 (1965).

(16) H.B. BEBB et R.A. CHAPMAN, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2087 (1967).

(17) R.F. WOOD et H.W. JOY, Phys. Rev., 136, A 451 (1964).

(18) D.Y. SMITH, Phys. Rev., 137, A 574 (1965).

(19) T. KOJIMA, J. Phys. Soc. Japan, 12, 918 (1957).

(20) B.S. GOURARY et F.J. ADRIAN, Phys. Rev., 105, 1180 (1957).

(21) B.S. GOURARY et F.J. ADRIAN, Solid State Physics, vol. 10, 127 (Academic Press) (1960).

(22) C. LAUGHLIN, Solid State Comm., 3, 55 (1965).

(23) H. SEIDEL, Z. Physik, 165, 218 (1961).

(24) S. SUGANO et R.G. SCHULMAN, Phys. Rev., 130, 517 (1963).

(25) R.E. WATSON et A.J. FREEMAN, Phys. Rev., 134, A 1526 (1964).
(26) S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA, Multiplets of Transition-Metal Ions in crytals, Acad. Press. New York et London (1970).
(27) C.J. DELBECQ, P. PRINGSHEIM et P.H. YUSTER, J. Chem. Phys., 19, 574 (1951).
(28) F. BASSANI et N. INCHAUSPE, Phys. Rev., 105, 819 (1957).
(29) TIMUSK, J. Phys. Chem. Solids, 26, 849 (1965).
(30) Communiqué par T. TSUBOI.
(31) M.A. LAMPERT, Phys. Rev. Letters, 1, 450 (1958).
(32) J.R. HAYNES, Phys. Rev. Letters, 4, 361 (1960).
(33) S. NIKITINE, J. RINGEISSEN, Melle L. DIETRICH et S. LEWONCZUK Optics Comm. 2, 438 (1971).
C. WECKER, M. CERTIER, S. NIKITINE, Melle L. DIETRICH Phys. Stat. Sol. b50, K 81 (1972).
(34) D.G. THOMAS, J. Phys. Soc. Japan Suppl 21, 265 (1966).
(35) J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS et R.T. LYNCH Phys. Rev. Letters, 17, 312 (1966).
(36) E.L. NOLLE, V.S. VAVILOV, G.P. GOLUBEV et V.S. MASHTAKOV Sov. Phys. Solid State, 8, 236 (1966).
(37) V.S. VAVILOV et E.L. NOLLE, Sov. Phys. Solid State, 8, 421 (1966).
(38) J.P. NOBLANC, Thèse, Paris (1970).
(39) M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, Proc. 9 th International Conf. Phys. Semicond., Moscou, p. 466 (1968).
(40) D.G. THOMAS et J.J. HOPFIELD, Phys. Rev., 128, 2135 (1962).
(41) R.R. SHARMA et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 153, 823 (1967).
(42) M. SUFFCZYNSKI, W. GORZKOWSKI et R. KOWALCZYK, Phys. Letters, 24 A, 453 (1967).
(43) G. MUNSCHY, J. Phys., 28, 307 (1967).
(45) U. SCHRÖDER et J.L. BIRMAN, J. Luminesc. 1-2, 274 (1970).
(46) S.G. EL KOMOSS, Phys. Rev. 4, 3411 (1971).
S.G. EL KOMOSS, J. Phys. Chem Sol. 33, 750 (1972).
(47) B. STEBE, Thèse de 3° cycle, STRASBOURG (1971).
B. STEBE et S.G. EL KOMOSS, J. de Physique 33, 877 (1972).
(48) T. SKETTRUP, M. SUFFCZYNSKI et W. GORZKOWSKI, Phys. Rev. B 4, 512 (1971).

(49) C.H. HENRY et K. NASSAU, Phys. Rev. B 1, 1628 (1970).
(50) J. RINGEISSEN, Thèse STRASBOURG (1967).
(51) M. CERTIER, Thèse STRASBOURG (1969).
M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids 30, 1281 (1968).
(52) E.F. GROSS, F.I. KREINGOL'D, Zh. ETF 10, 219 (1969).
(53) M. ZOUAGHI, Thèse STRASBOURG (1972).
(54) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND et C. VIEL, J. Phys. 29, 317 (1968).
(55) J. SPYRIDELIS, J. STOIMENOS et N. ECONOMOU, Phys. Stat. Solidi, 20, 623 (1967).
(56) B. PREVOT, Thèse de 3° cycle, STRASBOURG (1970).
(57) C. WAGNER et H. HAMMEN, Z. Phys. Chem. 40, 197 (1938).
(58) F.A. KRÖGER "The Chemistry of Imperfect Crytals" North Holland Pub. Co Amsterdam p. 577 (1964).
(59) J. BLOEM, Philips Res. Repts 13, 167 (1958) et cité dans (58).
(60) N. PERAKIS et A. SERRES, J. Phys. Rad 16, 387 (1955).
(61) M. O'KEEFFE et F.S. STONE, Proc. Roy. Soc. London A 267, 501 (1962).
(62) M. O'KEEFFE, Y. EBISUZAKI et W.J. MOORE, J. Phys. Soc. Japan 18, 131 (1963).
(63) M. HAYASHI et M. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan 26, 121 (1969).
(64) J.C.W. TAYLOR, F.L. WEICHMAN et R.E.D. Mc CLUNG Can. J. Phys. 49, 1275 (1971).
(65) W. TRIFTSHÄUSER et D. SCHROEER, Phys. Rev. 187, 491 (1969).
(66) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Solids 27, 931 (1966).
(67) K.S. SONG, J. Phys. 28, C 3 - 43 (1967).
(68) K.S. SONG, Thèse, STRASBOURG (1967).
(69) Les calculs plus récents de KHAN n'infirment pas ce point.
(70) S. NIKITINE, Phil. Mag. 4, 1 (1959).

CHAPITRE 3

(1) Cf. par exemple, pour leur clarté :
B. CAGNAC, J.C. PEBAY-PEYROULA
Physique Atomique, Vol. 1 et 2, Dunod, Paris 1971.
C. COHEN-TANNOUDJI et A. KASTLER, Progress in Optics
Vol 5 (1966)
et J.S. GRIFFITH, The Theory of Transition Metal Ions
(Cambridge University Press) 1964.

(2) C.E. MOORE, Atomic Energy Levels (Circular of the National Bureau of Standards 467), Vol. I, II et III (1949).

(3) G. BREIT et I.I. RABI, Phys. Rev., 38, 2082 (1940).

(4) Y. TING et H. LEW, Phys. Rev., 105, 581 (1957).

(5) R.A. ZHITNIKOV, V.B. KOLTSOV et N.I. MELNIKOV, Phys. Stat. Sol, 26, 371 (1968).

(6) R.A. ZHITNIKOV, N.V. KOLESNIKOV et V.I. KOSYAKOV, Soviet Phys. JETP , 16, 839 (1963) et 17, 815 (1963).
R.A. ZHITNIKOV et N.V. KOLESNIKOV, Soviet Phys. JETP , 19, 65 (1964).

(7) Cf. par exemple :
S.A.AL' TSCHULER et B.M. KOZYREV
Electron Paramagnetic Resonance, Academic Press New York et London (1964).
H.M. ASSENHEIM, Introduction to Spin Resonance
Hilger et Watts Ltd, London 1966.
W. LOW, Paramagnetic Resonance in Solids (Academic Press 1960).
A. ABRAGAM et B. BLEANEY, Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions, Oxford 1970.
Pour les résultats, voir les compilations de :
J.W. ORTON, Rep. Prog. Phys., 204 (1959)
et les tables de
G.E. PAKE, Paramagnetic Resonance, W.A. BENJAMIN Inc.
New York 1962.

(8) H.M. ASSENHEIM, Introduction to Spin Resonance,
Hilger et Watts Ltd, London, p. 34-35 (1966).

(9) H. BETHE, Ann. Phys., 3, 133 (1929)
(10) VAN VLECK, cité dans A. ABRAGAM et B. BLEANEY (réf. (7)).
(11) Nous avons utilisé les tables des propriétés des groupes de symétries de :
G.F. KOSTER, Phys. Rev., 109, 227 (1958)
G.F. KOSTER et H. SATZ, Phys. Rev. 113, 445 (1959).
la compilation :
G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER et H. STATZ, Properties of the thirty-two Point Groups, MIT Press, Cambridge (1963).
et les tables des ouvrages de :
J.S. GRIFFITH (réf. (1)) et A. ABRAGAM et B. BLEANEY (réf. 7).
(12) Tables dans :
J.S. GRIFFITH (réf. (1)), A. ABRAGAM et B. BLEANEY (réf. 7) et W. LOW (réf. 7).
(13) E. FERMI et E. SEGRE, Z. Phys. 82, 729 (1933).
(14) A. ABRAGAM, Phys. Rev. 79, 534 (1950).
(15) A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy Soc. A 206, 173 (1951).
(16) A. ABRAGAM, J. HOROWITZ et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy Soc. A 230, 169 (1955).
(17) B. BLEANEY, K.D. BOWERS et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy Soc. A 228, 166 (1955).
(18) R.P. PENROSE, Nature, London, 163, 992 (1949).
(19) A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE, Nature, London, 163, 992 (1949).
(20) R.F. JUCKER, Phys. Rev. 112, 725 (1958).
H. HÖHNE et M. STASIW, Phys. Stat. Sol. 28, 247 (1968).
(21) D. SCHWARZ, Phys. Stat. Sol. 27, K 77 (1968).
(22) D.C. BURNHAM et F. MOSER, Phys. Stat. Solidi 15, 129 (1966).
(23) A. ABRAGAM, Phys. Rev. 79, 534 (1950).
(24) A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy Soc. A 206, 164 (1951).
(25) B. BLEANEY et K.D. BOWERS, Proc. Phys. Soc. (London) A 65, 667 (1952).
(26) B. BLEANEY, K.D. BOWERS et R.S. TRENAM, Proc. Roy Soc. (London) A 228, 157 (1955).
(27) D.C. BURNHAM, Bull Amer Phys. Soc. 11, 186 (1966).
(28) R.E. COFFMAN, Phys. Letters, 19, 475 (1965).

(29) U. HÖCHLI, K.A. MÜLLER et P. WYSLING, Phys. Letters 15, 5 (1965).
(30) Cf. pour Ag^{2+} dans les halogénures alcalins : C.J. DELBECQ, W. HAYES, M.C.M O'BRIEN et P.H. YUSTER Proc. Roy. Soc. (London) A 271, 243 (1963). J. SIERRO, J. Phys. Chem. Solids 28, 417 (1967) et pour Ni^{+} : W. HAYES et J. WILKENS, Proc. Roy. Soc. (London) A 281, 340 (1964).
(31) A. ABRAGAM et B. BLEANEY, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions Oxford, p. 417, 1970.
(32) J. OWEN et J.M.H. THORNLEY, Rep. Progr. Physics 29, 675 (1966).
(33) C.A. BATES, W.S. MOORE, K.J. STANDLEY et K.W.H. STEVENS Proc. Phys. Soc. 79, 73 (1962).
(34) R.E. DIETZ, H. KAMIMURA, M.D. STURGE et A. YARIV Phys. Rev. 132, 1559 (1963).
(35) M. SHARNOFF, J. Chem. Phys. 42, 3383 (1965).
(36) C.A. BATES, Proc. Phys. Soc. 83, 465 (1964).
(37) I.H. PARKER, J. Phys. C : Solid State Phys. 4, 2967 (1971).
(38) M. DE WIT et A.R. REINBERG, Phys. Rev. 163, 261 (1967).
(39) W.C. HOLTON, M. DE WITT, R.K. WATTS, T.L. ESTLE et J. SCHNEIDER J. Chem. Phys. Solids 30, 963 (1969)
(40) B. BLEANEY et R.S. TRENAM, Proc. Roy. Soc. A 223, 15 (1954).
(41) S. GESCHWIND, Phys. Rev. 121, 363 (1961).
(42) T. CASTNER, G.S. NEWELL, W.C. HOLTON et C.P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 32, 668 (1960).
(43) H.H. WICKMAN, M.P. KLEIN et D.A. SHIRLEY, J. Chem. Phys. 42, 2113 (1965).
(44) W.C. HOLTON, M. DE WIT, T.L. ESTLE, B. DISCHLER et J. SCHNEIDER Phys. Rev. 169, 359 (1968).
(45) T.L. ESTLE et W.C. HOLTON, Phys. Rev. 150, 159 (1966).
(46) J.S. GRIFFITH, Proc. Roy. Soc. (London) A 235, 23 (1956).
(47) J.E. BENNETT, J.F. GIBSON et D.J.E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. (London) A 240, 67 (1957).
(48) H.J. GERRITSEN, Proceedings of the First International Conférence on Paramagnetic Resonance, Jérusalem 1962. (Acad. Press New York, p. 3 (1963).
(49) D.L. CARTER et A. OKAYA, Phys. Rev. 118, 1485 (1960).

(50) E.S. KIRKPATRICK, K.A. MÜLLER et R.S. RUBINS, Phys. Rev. 135, A 86 (1964).
(51) K. MORIGAKI et T. HOSHINA, J. Phys. Soc. Japan, 21, 842 (1966).
(52) K. MORIGAKI et T. HOSHINA, J. Phys. Soc. Japan, 23, 318 (1967).
(53) H.C. HOLTON, M. DE WIT et T.L. ESTLE, Phys. Rev. 169, 359 (1968).
(54) R.C. KEMP, J. Phys. C. Solid State Physics, 2, 1416 (1969).
(55) R.C. KEMP, Phys. Stat. Solidi, 42, 796 (1970).
(56) R.C. KEMP, J. Phys. C. Solid State Physics, 5, 716 (1972).
(57) B. HENDERSON, J.E. WERTZ, T.P.P. HALL et R.D. DOWSING, J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 107 (1971).
(58) T.P.P. HALL, W. HAYES, R.W.H. STEVENSON et J. WILKENS J. Chem. Phys. 38, 1977 (1963).
(59) Cf. Fe^{3+} dans un entourage fortement axial : H.H. WICKMAN, M.P. KLEIN et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev. 152, 345 (1966).
(60) W. LOW, Paramagnetic Resonance in Solids, SSP supplément n° 2 Acad. Press, NY et London, p. 40 (1960). et W. LOW, Phys. Rev. 109, 256 (1958).
(61) B. BLEANEY et D.J.E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. A 208, 143 (1951).
(62) B. BLEANEY et W. HAYES, Proc. Phys. Soc. B 70, 626 (1957).
(63) A. ABRAGAM et M.H.L. PRICE, Proc. Roy. Soc. A 206, 173 (1951).
(64) C.A. BATES, M.J. OGLESBY et K.J. STANDLEY, Journal of Phys. C : Solid State Physics 5, 2949 et 2961 (1972).
(65) E.B. TUCKER, Phys. Rev. 143, 264 (1966).
(66) R.K. KERR et C.F. SCHWERDTFEGER, J. Phys. Chem. Solids 33, 1795 (1972).
(67) Réf. (1) p. 238.
(68) C.A. BATES, P.E. CHANDLER et K.W.H. STEVENS, J. Phys. C. Solid State Physics 4, 2017 et 3328 (1971).
(69) W.E. HAGSTON, J.Physics C. Solid State Phys. 3, 1233 (1970).
(70) Résultats non publiés, de W. KÄNZIG et H.U. BEYELER, communiqués par W. KÄNZIG.
(71) L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 174, 448 (1968).
(72) W. SANDER Zeits. für Physik 169, 353 (1962).

(73) H. BILL, Solid State Comm. 9, 477 (1971).
(74) H. KUSUMOTO et K. NARITA, Phys. Letters 7, 313 (1963).
(75) B. DISCHLER, A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Phys. Stat. Sol. 6, 507 (1964).
(76) A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Phys. Letters 3, 230 (1963).
(77) P.H. KASAI et Y. OTOMO, J. Chem. Phys. 37, 1263 (1962).
(78) J. SCHNEIDER, A. RÄUBER, B. DISCHLER, T.L. ESTLE et W.C. HOLTON J. Chem. Phys. 42, 1839 (1965).
(79) J. SCHNEIDER, B. DISCHLER et A. RÄUBER, J. Phys. Chem. Solids 31, 337 (1970).
(80) J. SCHNEIDER, W.C. HOLTON, T.L. ESTLE et A. RÄUBER Phys. Letters 5, 312 (1963).
(81) J.E. WERTZ et J.L. VIVO, J. Chem. Phys. 23, 2193 (1955).
(82) J.J. WINDLE, A.K. WIERSEMA et A.L. TAPPEL, J. Chem. Phys. 41, 1996 (1964).
(83) J. SUWALKI et H. SEIDEL, Phys. Stat. Sol. 13, 159 (1966).
(84) J. SCHNEIDER, B. DISCHLER et A. RÄUBER, Phys. Stat. Sol. 13, 141 (1966).
(85) W. KÄNZIG et M.H. COHEN, Phys. Rev. Letters 3, 509 (1959).
(86) H.R. ZELLER et W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta 40, 845 (1967).
(87) R.T. SHUEY et H.R. ZELLER, Helv. Phys. Acta 40, 873 (1967).
(88) J.R. MORTON, J. Chem. Phys. 43, 3418 (1965).
(89) L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 161, 282 (1967).
(90) H.A. JAHN et E. TELLER, Phys. Rev. 49, 874 (1936).
(91) H.A. JAHN et E. TELLER, Proc. Roy. Soc. (London) A 161, 220 (1937).
(92) H.A. JAHN, Proc. Roy. Soc. (London) A 164, 117 (1938).
(93) M. BORN et J.R. OPPENHEIMER, Ann. Physik 84, 457 (1927).
(94) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 52, 246 (1937).
(95) J.H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. 7, 61 et 72 (1939).
(96) U. ÖPIK et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc (London) A 238, 425 (1957).
(97) A.D. LIEHR, J. Phys. Chem. 67, 389 (1963).
(98) M.C.M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. (London) A 281, 323 (1964).
(99) R.P. FEYNMAN, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
(100) I.B. BERSUKER (1963) Soviet Phys. JETP 16, 933 (1963).

(101) B. BLEANEY et D.J.E. INGRAM, Proc. Phys. Soc (London) A 63, 408 (1950).
(102) B. BLEANEY et K.D. BOWERS, Proc. Phys. Soc (London) A 65, 667 (1952).
(103) A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE (1951) Proc. Phys. Soc. (London) A 63, 409 (1950).
(104) F.S. HAM, Phys. Rev. A 138, 1727 (1965).
(105) F.S. HAM, Phys. Rev. 166, 307 (1968).
(106) F.S. HAM, dans Electron Paramagnetic Resonance, édité par S. GESCHWIND, Plenum Press, p. 1 (1972).
(107) U.T. HÖCHLI et T.L. ESTLE, Phys. Rev. Letters 18, 128 (1967).
(108) U.T. HÖCHLI, Phys. Rev. 162, 262 (1967).
(109) R.E. COFFMAN, Phys. Letters 21, 381 (1966).
(110) M. CANER et R. ENGLMAN, J. Chem. Phys. 44, 4054 (1966).
(111) W. MOFFITT et W. THORSON, Phys. Rev. 108, 1251 (1957).
(112) Pour les résultats expérimentaux d'ions de transition en coordinance tétraédrique, en plus des références du Chap. 3.3.1.2. (Cu^{++} en coordinance tétraédrique). Cf :
pour CdS : Cr^{2+} :
K. MORIGAKI, J. Phys. Soc. (Japan) 18, 733 (1963)
K. MORIGAKI, J. Phys. Soc. (Japan) 19, 187 (1964)
M. DE WIT, A.R. REINBERG, W.C. HOLTON et T.L. ESTLE Bull. Amer Phys. Soc. 10, 329 (1965)
T.L. ESTLE et W.C. HOLTON, Phys. Rev. 150, 159 (1966)
U.T. HÖCHLI, Bull. Amer Phys. Soc. 11, 203 (1966)
J. SCHNEIDER, B. DISCHLER et A. RÄUBER, Solid State Comm. 5, 603 (1967).
pour Mn^{+}, Mn°, Cr°, et Fe^{+} dans Si :
G.W. LUDWIG et H.H. WOODBURY dans Solid State Physics, Edité par F. SEITZ et D. TURNBULL, Vol 13, p. 223 (Academic Press, New York) (1962).
(113) M.D. STURGE in Solid State Physics, Edité par F. SEITZ, D. TURNBULL (Academic Press, New York) Vol 20, (1967) p. 91.
(114) M. LAX, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).
(115) C.C. KLICK et J.H. SCHULMAN, Solid State Phys. 5, 97 (1957).
(116) D. CURIE, Luminescence Cristalline, Dunod Paris (1960).
(117) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925).

(118) E.U. CONDON, Phys. Rev. 32, 858 (1928).
(119) K. HUANG et A. RHYS, Proc. Roy. Soc. (London) A 204, 403 (1950).
(120) D.L. DEXTER Solid State Phys., Edité par F. SEITZ et D. TURNBULL (Academic Press, New York) Vol 6, p. 353 (1958).
(121) H. SPONER et E. TELLER, Rev. Mod. Phys. 13, 75 (1941).
(122) O.G. HOLMES et D.S. Mc CLURE, J. Chem. Phys. 26, 1686 (1957).
(123) R.L. BEDFORD, M. CALVIN et G. BEDFORD, J. Chem. Phys. 26, 1165 (1957).
(124) F.A. COTTON et M.D. MEYERS, J. Am. Chem. Soc. 82, 5023 (1960).
(125) G.D. JONES, Phys. Rev. 155, 259 (1967).
(126) Y. TOYOZAWA et M. INOUE, J. Phys. Soc. Japan 20, 1289 (1965).
(127) Y. TOYOZAWA et M. INOUE, J. Phys. Soc. Japan 21, 1663 (1966).
(128) P.R. MORAN, Phys. Rev. 137, A 1016 (1965).
(129) R. HILSCH, Z. Physik 44, 860 (1927).
(130) F. SEITZ, J. Chem. Phys. 6, 150 (1938).
(131) P.H. YUSTER et C.J. DELBECQ, J. Chem. Phys. 21, 892 (1953).
(132) A. FUKUDA, K. INOHARA et R. ONAKA, J. Phys. Soc. Japan 19, 1274 (1964).
(133) R. ONAKA, A. FUKUDA et T. MABUCHI, J. Phys. Soc. Japan 20, 466 (1965).
(134) T. TSUBOI, résultats présentés à STRASBOURG, 1973.

CHAPITRE 4

(1) E. PARTHE, Cristallochimie des Structures Tédraédriques Gordon and Breach, London 1972.

(2) H.G. GRIMM et A. SOMMERFELD, Z. Phys. 36, 36 (1926).

(3) C.H.L. GOODMAN, J. Phys. Chem. Solids 6, 305 (1958).

(4) L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).

(5) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford et Cornell University Press (1960), p. 111 et suivantes.

(6) J.C. SLATER, Phys. Rev. 37, 481 (1931).

(7) W.H. FLYGARE, Science 140, 1179 (1963).

(8) A.S. POVARENNYKH , Crystal Chemical Classification of minerals Vol 1, Plenum Press New York, London (1972).

(9) J.D. DUNITZ, L.E. ORGEL, J. Chem. Phys. Solids 3, 20 (1957).

(10) J.B. GOODENOUGH et A.L. LOEB, Phys. Rev. 98, 391 (1955).

(11) L. HELMHOLTZ et R.F. KRUH, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1176 (1952).

(12) L.E. ORGEL, J. Chem. Soc. 4756 (1952).

(13) D.S. Mc CLURE, Phys. Chem. Solids 3, 311 (1957).

(14) E. MOOSER et W.B. PEARSON, Acta Cryst. 12, 1015 (1959).

(15) W.B. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids 23, 103-108 (1962).

(16) D.F.G. MORRIS et L.H. AHRENS, J. Inorg and Nucl. Chem. 3, 263, 270 (1956).

(17) J.C. PHILLIPS, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970) (cf. P. 331).

(18) M.E. STRAUMANIS et C.D. KIM, Acta Cryst. 19, 256 (1965).

(19) L. PAULING et M.L. HUGGINS, Z. Kristallogr. 87, 205 (1934).

(20) L.S. PALATNIK, Yu.F. KOMNIK et V.M. KOSHKIN, Soviet Physics-Cryst. 7, 454 (1963).

(21) J.C. SLATER, J. Chem. Phys. 41, 3199 (1964).

(22) W. GORDY et W.J.O. THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).

(23) R.W.G. WICKOFF, Crystal Structures, Interscience Vol 1 (1963).

(24) H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGER, A.D. MEYER et G. STÖRGER Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 153 (1953).

(25) J. SCHNEIDER, A. RÄUBER et G. BRANDT, J. Phys. Chem. Solids 34, 443 (1973).

(26) G. BRANDT, A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Solid State Comm. 12, 481 (1973).

(27) Y. YAFET, Solid State Physics, Vol 14, 90 (Acad. Press, 1963).
(28) B. LAX et J.G. MAVROÏDES, Solid State Physics, Vol 11, (1960).
(29) G.W. LUDWIG et H.H. WOOBURY, Solid State Physics, Vol 13, (1962).
(30) J.W. CORBETT, Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals.Solid State Physics, Supplement 7 (1966).
(31) G. LANCASTER, Electron Spin Resonance in Semiconductors, Hilger et Watts (London, 1966).
(32) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev. 96, 266 (1954).
(33) J. SCHNEIDER, dans : II-VI Semiconducting Compounds Edité par D.G. THOMAS (1967) W.A. Benjamin New York. J. SCHNEIDER, cours d'été, Gand (1967).
(34) R.S. TITLE, dans "Physics and Chemistry of II-VI Compounds" Edité par M. AVEN et J.S. PRENER, North Holland (1967).
(35) J.S. VAN WIERINGEN, Progress in Semiconductors, Vol 6 (1962) p. 201.
(36) B. GOLDSTEIN, Semiconductors and Semimetals, vol 2, (Acad. Press 1966) p. 189.
(37) G.D. WATKINS, dans Effets des Rayonnements sur les Semiconducteurs (Dunod, Paris 1965) p. 97.
(38) G.D. WATKINS, J. Phys. Soc. (Japan) 18, Suppl. II, 22 (1963).
(39) G.D. WATKINS et J.W. CORBETT, Discussions Faraday Soc. 31, 86 (1961).
(40) J.W. CORBETT et G.D. WATKINS, Phys. Rev. Letters 7, 314 (1961).
(41) G.D. WATKINS, J.W. CORBETT et R.M. WALKER, J. Appl. Phys. 30, 1198 (1959).
(42) G.D. WATKINS et J.W. CORBETT, Phys. Rev. 138, A 543 (1965).
(43) R.A. SWALIN, J. Phys. Chem. Solids 18, 290 (1961).
(44) G. FEHER, J.C. HENSEL et E.A. GERE, Phys. Rev. Letters 5, 309 (1960).
(45) R.A. LEVY, Phys. Rev. Letters 5, 425 (1960).
(46) A.M. PORTIS, A.F. KIP, C. KITTEL et W.H. BRATTAIN, Phys. Rev. 90, 988 (1953).
(47) R.C. FLETCHER, W.A. YAGER, G.L. PEARSON, A.N. HOLDEN, W.T. READ et F.R. MERRITT, Phys. Rev. 94, 1392 (1954).
(48) G. FEHER, Phys. Rev. 114, 1219 (1959).

(49) L.M. ROTH et B. LAX, Phys. Rev. Letters 3, 217 (1959).
L.M. ROTH, B. LAX et S. ZWERDLING, Phys. Rev. 114, 90 (1959).
L.M. ROTH, Phys. Rev. 118, 1534 (1960).
(50) G. BEMSKI, G. FEHER et E. GERE, Bull. Am. Phys. Soc. (2) 3, 135 (1958).
(51) G. BEMSKI, J. Appl. Phys. 30, 1195 (1959).
(52) W.E. TAYLOR, Phys. Rev. 86, 642 (1952).
(53) R.A. LOGAN, Phys. Rev. 91, 757 (1953).
(54) S. MAYBURG et L. ROTONDI, Phys. Rev. 91, 1015 (1953).
(55) S. MAYBURG, Phys. Rev. 95, 38 (1954).
(56) R.L. HOPKINS et E.N. CLARKE, Phys. Rev. 100, 1786 (1955).
(57) R.A. LOGAN, Phys. Rev. 100, 615 (1955).
(58) R.A. LOGAN, Phys. Rev. 101, 1455 (1956).
(59) A.G. TWEET, Phys. Rev. 106, 221 (1957).
(60) A. HIRAKI et T. SUITA, J. Phys. Soc. Japan 18, 254 (1963).
(61) W. KAISER et W.L. BOND, Phys. Rev. 115, 857 (1959).
(62) W.V. SMITH, P.P. SOROKIN, I.L. GELLES et G.J. LASHER Phys. Rev. 115, 1546 (1959).
(63) C.M. HUGGINS et P. CANNON, Nature 194, 829 (1962).
(64) C.A. COULSON et M.J. KEARSLEY, Proc. Roy. Soc. A 241, 433 (1957).
(65) T. YAMAGUCHI, J. Phys. Soc. Japan 17, 1359 (1962).
(66) T. YAMAGUCHI, J. Phys. Soc. Japan 18, 368 (1963).
(67) T. YAMAGUCHI, J. Phys. Soc. Japan 18, 923 (1963).
(68) B.S. GOURARY et A.E. FEIN, J. Appl. Phys. 33, Suppl. 1, 331 (1962).
(69) A.M. STONEHAM et M. LANNOO, J. Phys. Chem. Solids 30, 1769 (1969).
(70) G. BEMSKI, Phys. Rev. Letters 4, 62 (1960).
(71) R.S. TITLE, Phys. Rev. 154, 668 (1967).
(72) W. DUNCAN et E.E. SCHNEIDER, Phys. Letters 7, 23 (1963).
(73) K.A. MÜLLER et J. SCHNEIDER, Phys. Letters 4, 288 (1963).
(74) K. LEUTWEIN, A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Solid State Comm. 5, 783 (1967).
(75) J. SCHNEIDER et A. RÄUBER, Solid State Comm. 5, 779 (1967) à comparer aux centres F dans les composés II_A-VI, dans : W.E. HAGSTON, J. Phys. C. Solid State Physics 3, 1233 (1970).
(76) R.K. KERR et C.F. SCHWERDTFEGER , J. Phys. Chem. Solids 33, 1795 (1972).
(77) Compilation à partir des références (27) à (37).

CHAPITRE 5

(1) C. SCHWAB, thèse STRASBOURG 1970.

(2) C. SCHWAB, B. MEYER, A. GOLTZENE et S. NIKITINE
J. Phys. Appliquée 6, 419 (1971).

(3) R. REISS, Thèse, Cahiers de Physique 13, 129 (1959).

(4) G. PERNY, Thèse, Ann. de Phys. 5, 1683 (1960).

(5) Cf. C.P. POOLE, Electron Spin Resonance, Interscience (1966).

(1) C. SCHWAB, Thèse, STRASBOURG 1970.
(2) C. SCHWAB, J. RINGEISSEN, R. HEIMBURGER et S. NIKITINE
J. Chim. Phys. 65, p. 1035 (1968).
(3) Compte rendu final relatif à la convention CNET
n° 68 45 033 00 79 75 45/PEL.
(4) Compte rendu final relatif à la convention CNET
n° 70 45 129 00 790 75 45/PEL.
(5) Brevet CNRS n° 1 523 459 du 25 mars 1968.
(6) D.S. ROBERTSON et O. JONES, Brit. J. Appl. Phys. 11, 1043
(1966).
(7) B. PERNER et J. JINDRA, Technical Digest 71, 470 (1967).
(8) K.A. SOKOLOV, L.A. KHOLODOVA et Q.G. POLJACHENOK
Izvestia Akad. Nauk Neorgan. Mat. SSSR 11, III, 2098 (1967).
(9) J. GRABMAIER et C. ZAMINER, Z. Angew. Phys. 17, 26 (1964).
(10) W.R. WILCOX et R.A. GORLEY, Mat. Res. Bull. 2, 571 (1967).
(11) A. NEUHAUS et K. RECKER,
Crystal Growth, Suppl. to Phys. and Chemistry of Solids,
Pergamon Press, 235 (1967).
(12) J. LIEBERTZ, Chemie Ingenieur Technik 38, 1103 (1966).
(13) A.F. ARMINGTON et J.J. O'CONNOR, Mat. Res. Bull, 3, 923 (1968).
(14) A.F. ARMINGTON et J.J. O'CONNOR, Mat. Res. Bull, 2, 907 (1967).
(15) J.J. O'CONNOR, M. DIPIETRO, A.F. ARMINGTON et B. RUBIN
Nature 212, 68 (1966).
(16) Y. KAIFU, Y. KAWATE, S. NAKANASHI, I. NIWA et K. NAKASAWA
J. Phys. Soc. Japan 22, 517 (1967).
(17) J. RIVERA, L.A. MURRAY et P.A. HOSS,
J. Crystal Growth 1, 171 (1967).
(18) M. SOGA, R. IMAIZUMI, Y. KONDO et T. OKABE
J. Electro. Chem. Soc. 114, 388 (1967).
(19) J.J. BRISSOT et A. LEMOGNE, Tech. Philips 1, 52 (1969).
(20) B. PERNER, J. Cryst. Growth 6, 86 (1969).

(21) D. CHEMLA, P. KUPECEK, C. SCHWARTZ, C. SCHWAB et A. GOLTZENE
International Conf. Non Linear Optics Tokyo (1970) et
I.E.E.E. J. Quant. Electron. Vol QE 7 n° 3, 126 (1971)
Voir également :
S. NIKITINE et R. REISS, J. Phys. 18, 878 (1957)
G.F. DOBRANZKII, Soviet Physics, Crystallography 5, 781 (1965).
C.D. WEST, Proc. Opt. Soc. Amer. 335 (1953).
D.E. Mc CARTHY, Appl. Optics 6, 1896 (1967).
C. SCHWAB, A. GOLTZENE et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sc. 266, 573 (1968).
(22) S. NIKITINE, Melle D. ROTH et M. CERTIER
J. Phys. 27, 329 (1966).
(23) G. JEANNIN, Thèse de 3° cycle, Dijon 1968 et communication privée de Madame DELAFOSSE.
(24) MOLE et HOCART, Bull. Soc. Chim M 666 (1953) et M. 977 (1954).
(25) G.W. LUDWIG et H.H. WOODBURY dans Solid State Physics Vol 13, Acad. Press New York (1962) p. 223.
(26) C. SCHWAB, A. GOLTZENE et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sci. 266, 573 (1968).
(27) A. GOLTZENE, S. NIKITINE et C. SCHWAB, Intern. Symp. Rome, Color Centers in Alkali-Halides (1968) p. 111.
(28) A. GOLTZENE, C. SCHWAB, B. MEYER et S. NIKITINE, Optics Comm. 5, 248 (1972).
(29) F. DYSON, Phys. Rev. 98, 349 (1955).
(30) G. FEHER et A.F. KIP, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
(31) C. STAM, F. BITTER et A.R. KAUFMANN, Phys. Rev. 58, 977 (1940).
(32) J.W. STOUT, R.C. CHISHOLM, J. Chem. Phys. 36, 979 (1962).
(33) A. SMAKULA, Z. Physik 59, 603 (1930).
(34) N. PERAKIS et A. SERRES, J. Phys. Rad 16, 387 (1955).
(35) R. KLEIM, Thèse STRASBOURG 1968.
(36) T. CASTNER, G.S. NEWELL, W.C. HOLTON et C.P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 32, 668 (1960).
(37) M. REGIS, C.R. Acad. Sci Paris C, 269, 1590 (1969).
(38) M. REGIS, J. Phys. Chem. Sol., 33, 1997 (1972).
(39) C. STAM, F. BITTER et A.R. KAUFMANN, Phys. Rev. 58, 977 (1940).
(40) J.W. STOUT, R.C. CHISHOLM, J. Chem. Phys. 36, 979 (1962).

(41) Cf. Article de Revue de H.H. WOODBURY dans :
M. AVEN et J.S. PRENER, Physics and Chemistry of II-VI Compounds North Holland, 225 (1967).
(42) W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gaser, Academic Press p. 198 (1960).
(43) R. KLEIM, Thèse STRASBOURG (1968).
(44) M. MORI, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 985 (1960).
(45) P. DAY et D.W. SMITH, J. Chem. Soc. (A) 1045 (1967).
(46) D. CULPIN, P. DAY, P.R. EDWARDS et R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. A. 1155 (1968).
(47) L. ATKINSON et P. DAY, J. Chem. A. 2423 (1969).
(48) G.C. ALLEN et N.S. HUSH, Proc. Inorg. Chem. 8, 357 (1967).
(49) C.K. JØRGENSEN, Progress in Organic Chemistry 12, 101 (1970).
(50) M.B. ROBIN et P. DAY, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 10, 247 (1967).
(51) J.J. MARKHAM, F centers in Alkali Halides, SSP Supplement, 8, Academic Press New York (1966).
(52) N.S. HUSH, Proc. Inorg. Chem. 8, 391 (1967).
(53) C. CARABATOS, Thèse d'état STRASBOURG 1971.
(54) K. HUANG et A. RHYS, Proc. Roy. Soc. (London) A 204, 403 (1950).
(55) R.W.G. WICKOFF, Crystal Structures Vol 1 Interscience (1963).
(56) M.B. ROBIN, Inorg. Chem. 1, 337 (1962).
(57) C.A. BATES et P.E. CHANDLER, J. Phys. C. 4, 2713 (1971).
(58) A.S. POVARENNYKH, Crystal Chemical Classification of Minerals Vol. 1 et 2, Plenum Press, New York, London (1972).
(59) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minerale Masson (1957) Vol. III.
(60) J.R. MORTON, J. Chem. Phys. 43, 3418 (1965).
(61) J.R. MORTON, J. Phys. Chem. 71, 89 (1967).
(62) L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 161, 282 (1967).
(63) J.H. SCHULMAN et R.D. KIRK, Solid State Comm. 2, 105 (1964).
(64) W. KÄNZIG, communication privée.
Cela peut être vérifié dans les réseaux ioniques :
T.G. CASTNER et W. KÄNZIG, J. Phys. Chem. Solids 3, 178 (1957).
W. KÄNZIG, J. Phys. Chem. Solids, 17, 80 (1960).

(64) Suite.
M.H. COHEN, W. KÄNZIG et T.O. WOODRUFF, J. Phys. Chem. Solids, 11, 120 (1959).
W. DREYBRODT et D. SILBER, Phys. Stat. Solidi 16, 215 (1966).
(65) L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 174, 448 (1968).
(66) Résultats non publiés de K. SONG et M.A. KHAN.
(67) C.E. MOORE, Atomic Energy Levels (Circular of the National Bureau of Standards 467, Vol I, II, III (1949)).
(68) J. SCHNEIDER, B. DISCHLER et A. RAÜBER
J. Phys. Chem. Solids 31, 337 (1970).
(69) B. PREVOT, Communication privée.
(70) M. CERTIER, Thèse, STRASBOURG (1969).
(71) M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, Phys. Letters 28, 307 (1968) et J. Phys. Chem. Solids 30, 1281 (1969) 30, 2135 (1969).
(72) M.A. KHAN, J. Phys. Chem. Solids 31, 2309 (1970).
(73) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev. 96, 266 (1954).
(74) K.A. MULLER et J. SCHNEIDER, Phys. Letters 4, 288 (1963).
(75) Y. ONODERA et Y. TOYOZAWA, J. Phys. Soc. Japan 24, 341 (1968).
(76) Y. TAKUBO, T. KODA et T. MITANI, J. of Luminescence 4, 249 (1971).
(77) Communication privée de K. MORIGAKI (1973).

CHAPITRE 7

(1) Cf la revue qui en a été faite dans :
M. ZOUAGHI, Thèse STRASBOURG 1972.

(2) J. PASTERNIAK et R. KUZEL, Czech. J. Phys. 6, 217 (1956).

(3) Y.V. VOROB'EV et Y.I. KARKHANIN, Soviet Phys. Solid State 7, 1500 (1965).

(4) E. FORTIN, M. ZOUAGHI et J.P. ZIELINGER, Phys. Letters 24 A, 180 (1967).

(5) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys. 29, 317 (1968).

(6) B. PREVOT, Thèse de 3° cycle, STRASBOURG (1970).

(7) N. PERAKIS et A. SERRES, J. Phys. Rad. 16, 387 (1955).

(8) J.C.W. TAYLOR, F.L. WEICHMAN et R.E.D. Mc CLUNG, Can. J. of Phys. 49, 1275 (1971).

(9) Cf également M. O'KEEFFE, Y. EBISUZAKI et W.J. MOORE, J. Phys. Soc. Japan 18, 131 (1963).

(10) Résultats communiqués par JEROME (1967).

(11) M. GROSMANN, J. Chim. Phys. 10, 1129 (1965).

(12) J. NAKANO, K. OHTANI, A. KINOSHITA et T. OKUDA, Japan J. Appl. Phys. 3, 124 (1964).

(13) Cf. G. FEHER et A.F. KIP, Phys. Rev. 98, 337 (1955) et F.J. DYSON, Phys. Rev. 98, 349 (1955).

(14) R. KUZEL et F.L. WEICHMAN, Can. J. Phys. 48, 1585 (1970).

(15) R. KUZEL, C.D. CANN, S.S. SHEININ et F.L. WEICHMAN, Can. J. Phys. 48, 2657 (1970).

(16) H.D. POWELL et C.A. REED, J. Chem. Phys. 46, 2127 (1967).

(17) Les traitements thermiques standards ayant été effectués par le groupe de mesures électriques, (J.P. ZIELINGER, C. NOGUET et M. TAPIERO), de manière à obtenir des échantillons de classe A et B.

(18) Cf. Thèse de C. SCHWAB, pour les propriétés physiques de cet échantillon (propriétés optiques et caractérisation, en particulier).

(20) C.A. BATES et R.F. JASPER, J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 2330, 2341 (1971).
(21) E.A. HARRIS, J. Phys. C. Solid State Physics 5, 338 (1972).
(22) J.M. BAKER, Rept Progr. Physics (1971).
(23) J. OWEN et E.A. HARRIS dans : S. GESCHWIND, Electron Paramagnetic Resonance, Plenum Press (1972) p. 427.
(24) G.W. LUDWIG et H.H. WOODBURY, dans Solid State Physics Vol 13, Academic Press, New York (1962) p. 223.
(25) T. INUI, S. HARASAWA et Y. OBATA, J. Phys. Soc. Japan 11, 612 (1956).
(26) H.R. ZELLER et W. KÄNZIG, Helv. Physica Acta 40, 845 (1967).
(27) R.T. SHUEY et H.R. ZELLER, Helv. Physica Acta 40, 873 (1967).
(28) W. KÄNZIG et M.H. COHEN, Phys. Rev. Letters, 3, 509 (1959).
(29) A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. A 206, 173 (1951).
(30) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Solids 27, 931 (1966).
(31) J.S. GRIFFITH, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press (1964) p. 302.
(32) C.K. JØRGENSEN, cité par J.S. GRIFFITH, réf. (31).
(33) C.A. BATES, M.J. OGLESBY et K.J. STANDLEY Journal of Physics C Solid State Physics 5, 2949, 2961 (1972).
(34) O. LAPORTE, Z. Phys. 47, 761 (1928) et SHENSTONE, cité dans la référence (29).
(35) J. SCHNEIDER, communication privée.
(36) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev. 124, 340 (1961) ; et cité dans M. CERTIER, Thèse STRASBOURG 1969.
(37) M. CERTIER, Thèse STRASBOURG 1969.

CHAPITRE 8

(1) E.K. BELOVA, W.M. KOSHKIN et Z.S. PALATNIK
Izv. Akad Nauk SSSR, Inorg. Mat. 3, 543 (1967).

(2) J. SHAY, B. TELL et H.M. KASPER, Appl. Phys. Lett. 19, 366 (1971).

(3) B. TELL, J. SHAY et H.M. KASPER, Phys. Rev. B 4, 2463 (1971).

(4) J.L. REGOLINI, S. LEWONCZUK, J. RINGEISSEN, S. NIKITINE et C. SCHWAB, Phys. Stat. Sol. b 55, 193 (1973).

(5) L.S. PALATNIK et E.K. BELOVA, Izv. Akad Nauk SSSR, Neorg. Mat. 3, 967 et 2194 (1967).

(6) H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie Weinheim (1962).

(7) J. SCHNEIDER, A. RÄUBER et G. BRANDT, J. Phys. Chem. Solids 34, 443 (1973).

(8) G. BRANDT, A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Solid State Comm. 12, 481 (1973).

(9) B. DISCHLER, A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Phys. Stat. Sol. 6, 507 (1964).

(10) A. RÄUBER et J. SCHNEIDER, Phys. Letters 3, 290 (1963).

(11) P.H. KASAI et Y. OTOMO, J. Chem. Phys. 37, 1263 (1962).

(12) H. KUSUMOTO et K. NARITA, Phys. Letters 7, 313 (1963).

(13) C.A. BATES, W.S. MOORE, K.J. STANDLEY et K.W.H. STEVENS Proc. Phys. Soc. 79, 73 (1962).

(14) I.H. PARKER, J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 2967 (1971).

(15) M. DE WIT et A.R. REINBERG, Phys. Rev. 163, 261 (1967).

(16) W.C. HOLTON, M. DE WIT, R.K. WATTS, T.L. ESTLE et J. SCHNEIDER J. Chem. Phys. Solids 30, 963 (1969).

CHAPITRE 9

(1) R.L. CLARKE, J. Appl. Phys. 30, 957 (1959).
M. AVEN et R.E. HALSTED, Phys. Rev. 137, A 228 (1965).

(2) C. WAGNER, Zeit. Physik Chemie 21, 25 (1933) et 32, 447 (1956).
C. WAGNER et K. GRUNENWALD, Zeit Physik Chemie, 40, 455 (1938).
J. BARDEEN, W.H. BRATTAIN et W. SCHOCKLEY,
J. Chem. Phys. 14, 714 (1946).
C.W. CASTELLAN et W.J. MOORE, J. Chem. Phys. 17, 41 (1949).
W.J. MOORE et B. SELIKSON, J. Chem. Phys. 19, 1539 (1951).
R. KUZEL, Second Cuprite Colloquium B p. 2
Edmonton Canada (1968).

(3) M. O'KEEFFE et W.J. MOORE, J. Chem. Phys. 36, 3009 (1962).
W.J. MOORE, Y. EBISUZAKI et J.A. SLUSS, J. Phys. Chem.
621, 1438 (1958).

(4) A. GOLTZENE, C. SCHWAB et S. NIKITINE
C.R. Acad. Sc., Paris 265, 1360 (1967), et
Colloque sur les Propriétés Physiques de la Cuprite,
Strasbourg (1968).

(5) M.B. ROBIN et P. DAY, Advances In Inorg. Chem. Radiochem.
10, 247 (1967).

(6) D. ADLER, Insulating and Metallic States in Transition Metal
Oxides. Solid States Physics n° 21 (1968).

(7) M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER et C. NOGUET
Annales de Physique 7, 85 (1972).
J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO et C. NOGUET
Annales de Physique 7, 95 (1972).
et Communications privées de J.P. ZIELINGER, C. NOGUET et
M. TAPIERO.

(8) Communication privée de Mme DELAFOSSE.

(9) A.S. POVARENNYKH, Crystal Chemical Classification of Minerals
Vol 1 et 2, Plenum Press New York, London (1972).

(10) R.W.G. WICKOFF, Crystal Structures, Interscience
Vol 1 et 2 (1963).

(11) ZOUAGHI, Thèse STRASBOURG 1972.

(12) W. BUCKEL et R. HILSCH, Z. Physik 128, 324 (1950).